

Anisotrope, hierarchische Strukturierung von nanoporösen Gläsern

Anhang

Sharon Krenkel



Universitätsverlag Ilmenau

2018

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Daten zum zugehörigen Hauptwerk

Anisotrope, hierarchische Strukturierung von nanoporösen Gläsern / Sharon Krenkel
Ilmenau : Universitätsverlag Ilmenau, 2018. - XIX, 166 Seiten
(Werkstofftechnik Aktuell ; 17)
ISSN 1868-6532 (Druckausgabe)
ISBN 978-3-86360-178-2 (Druckausgabe)
URN urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017000676 (Online-Ausgabe)

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Ilmenau

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag

URN urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017000716

Anhang A - G

A Versuche zur anisotropen Strukturierung der boratreichen Primärphase mittels Druckbelastung.

A.1 Herstellung anisotroper Nanometerporen unter Druckbelastung.

Die Vorformen aus Glas 70 (Durchmesser (\emptyset) = 10 mm und l = 100 mm) wurden in 10 mm lange Probenstücke gesägt (Precision diamond wire saw, Well). Die Proben wurden im Plattenviskosimeter 801L (BÄHR-Thermoanalyse GmbH) der TU Clausthal mit Gewichten beschwert (s. Kapitel: 3.1.5.4). Anschließend erfolgte die Aufheizung in Luftatmosphäre mit 10 K/min bis zur Zieltemperatur. Nach 8 h wurde die Messung beendet und die Probe innerhalb von 1 - 2 h auf RT abgekühlt. Die Temperatur (T = 670 °C – 720 °C, m = 500 g) und das Gewicht (m_{Gew}) (m = 500 g – 1000 g, T = 710 °C) wurden variiert. Die Längenänderung wurde bestimmt und für die Auswertung der Porenorientierung (Meso- und Makroporen) genutzt (s. Kap. 3.2.2). Die Berechnung der Flächenkraft (F_A) bei t_0 erfolgt nach Gl. (56) unter Berücksichtigung des Ausgangsdurchmessers (\emptyset).

$$F_A = \frac{g \cdot m_{Gew}}{\pi \cdot \left(\frac{\emptyset}{2}\right)^2} \quad (56)$$

A.2 REM-Auswertung und Diskussion der druckbelasteten porösen Proben

Die Orientierungsversuche mittels Druckbelastung wurden ausschließlich an Glas 70 durchgeführt. Nachfolgende REM-Aufnahmen zeigen Querschnittsflächen von gestauchten Proben nach der Extraktion. Zunächst werden die Proben mit einer konstanten Flächenkraft von $0,034 \text{ N/mm}^2 \pm 0,001 \text{ N/mm}^2$ belastet (Abb. 127).

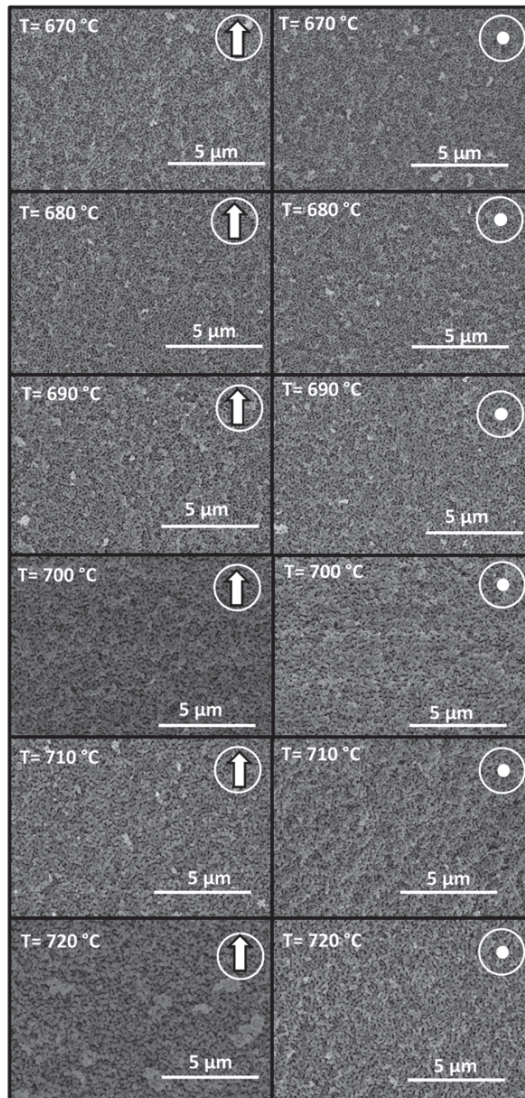


Abb. 127: REM-Aufnahmen extrahierter Glas 70 Proben nach der Druckbelastung von 0,034 N/mm² in Abhängigkeit von der Temperatur (Schnitt parallel (Pfeil), senkrecht (Punkt) zur Druckbelastung).

Die Probengeometrie als auch die maximal auszuübende Kraft sind gerätebedingt festgelegt und begrenzt. Deshalb werden die Proben mit kleineren Kräften belastet als im Falle der Zugversuche. Der Vergleich der Proben in Schnittrichtung parallel (I) und senkrecht (•) zur Druckbelastung zeigt keine eindeutigen Unterschiede. Mit zunehmender Temperatur bilden sich größere Porenstrukturen aus. Ein Einfluss der Flächenkraft (0,034 N/mm² bis 0,07 N/mm²) kann nicht beobachtet werden (Abb. 128).

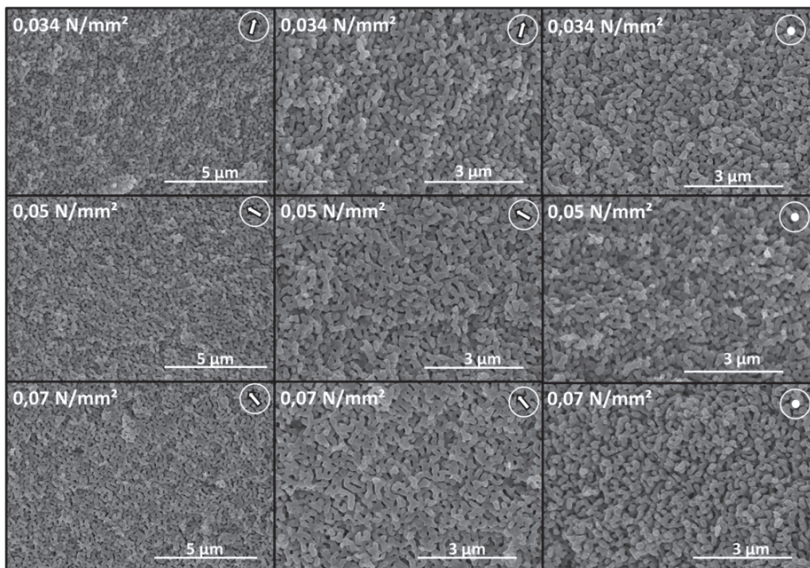


Abb. 128: REM-Aufnahmen extrahierter Glas 70 Proben nach der Wärmebehandlung von 710 °C in Abhängigkeit von der Druckbelastung (Schnitt parallel (Pfeil), senkrecht (Punkt) zur Druckbelastung).

Die REM-Aufnahmen (Abb. 127 und Abb. 128) wurden mit der im Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Bildauswertung analysiert. Eine Orientierung mittels FWHM und O₂ wurde nicht festgestellt. Die Proben weisen keine Orientierung auf. Der Porenanteil ist unabhängig von der Temperatur oder Flächenkraft und liegt bei ca. 10 – 12 % (Begründung s. Abschnitt 4.2.1). Dieser Wertebereich stimmt mit dem Porenanteil des Glases 70 nach der Zugbelastung überein. Alle beobachteten Poren zeigen eine gute Zugänglichkeit. Die Ellipsen- und Kreisflächen nehmen mit zunehmender Temperatur zu. Dieser Effekt resultiert aus der Bildung größerer Domänenbereiche²⁹. Ein

signifikanter Einfluss der Flächenkraft auf die Ellipsen bzw. Kreisgröße kann nicht beobachtet werden.

B Versuche zur anisotropen Orientierung der boratreichen Primärphase unter Einsatz eines elektrischen Feldes.

B.1 Versuchsbeschreibung zur Herstellung entmischter Proben im elektrischen Feld

Ein Glas 70 Stab ($\varnothing = 21 \text{ mm}$, $l = 150 \text{ mm}$) wurde in 10 mm lange Stücke gesägt. Anschließend wurde der Stab in dest. Wasser geschliffen (Metaserv 2000 (Buehler), Schleifmittel: SiC-Papier (Körnung $1 \mu\text{m}$)). Es folgte die Reinigung mit dest. Wasser und anschließend mit Ethanol. Die Glasproben wurden an den Enden beidseitig mit Gold ($\varnothing = 6 \text{ mm}$) beschichtet (Sputteranlage, Oerlikon Balzers) und mit zwei Pt-Elektroden kontaktiert (Klemmung). Zur lokalen Temperaturmessung wurden die Probe mit einem Pt100 Thermoelement auf einem Keramikhalter fixiert und im Ofen (Highterm, Linn) positioniert. Die Aufheizung des Ofens wurde mit 10 K/min realisiert. Spannung und Temperatur wurden vorgegeben (Gleichspannungsregler Typ 4210, Straton). Gemessen wurden die Temperatur an der Probenoberfläche und der fließende Strom. Die Versuchsparameter sind in Tab. 43 und Abb. 129 zusammengefasst. Nach einer Verweilzeit von 24 h wird die Probe innerhalb von ca. 10 min auf 450 °C abgekühlt. Die Abkühlung auf RT erfolgt passiv im geschlossenen Ofen. Anschließend wird auf die erkaltete Probenoberfläche ein Tropfen Wasser gegeben und der pH-Wert mit UniTest-Streifen bestimmt.

Tab. 43: Bedingungen der Versuche EF 1 und EF 2 zur Herstellung anisotrop orientierter Meso- und Makroporen im elektrischen Feld.

Versuchsbezeichnung:	EF 1	EF 2
Spannung (RT – 600 °C) [V]	500	500
Spannung (750 – 600 °C) [V]	-	200
Starttemperatur (T_0) [°C]	20	750
Prozesstemperatur (T_p) [°C]	600	600
Verweilzeit (ab T_p) [h]	24	24

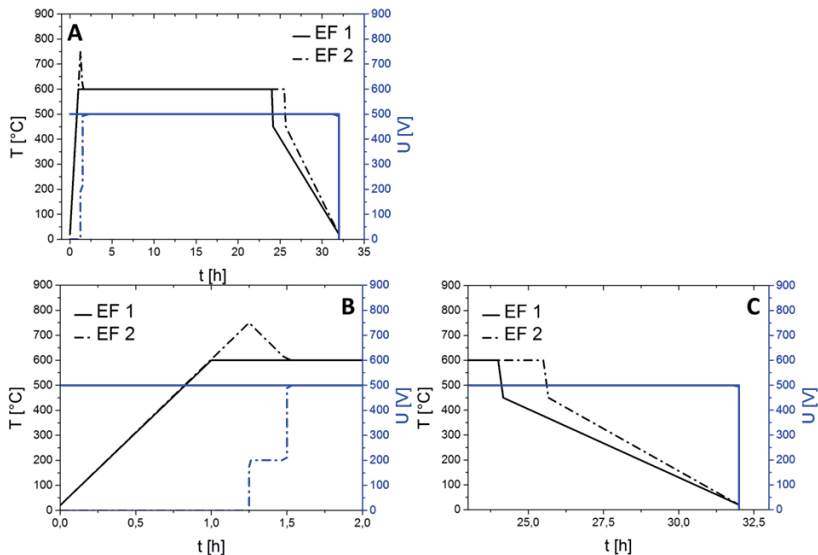


Abb. 129: Darstellung (A – C) der Versuchsparameter von EF 1 und EF 2 zur Herstellung anisotrop orientierter, poröser Gläser im elektrischen Feld. A gibt den gesamten, B ($0 \leq t \leq 2$) und C ($24,5 \leq t \leq 32,5$) geben einen Ausschnitt wieder.

B.2 Auswertung und Diskussion der im elektrischen Feld entmischten, porösen Proben.

Da Glas 70 während der Wärmebehandlung spinodal entmischt und bei höheren Temperaturen die Primärphasen erneut ineinander gelöst werden können, wurde der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Entmischung am Glas 70 untersucht.

Während der Wärmebehandlung wurden die Temperatur und der Strom in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Hierbei wurden zwei verschiedene Temperaturprogramme genutzt. Zum einen wurde die Probe unter einer Spannung von 500 V von RT auf 600°C erwärmt (EF 1). Zum anderen wurde eine weitere Probe auf 750°C erwärmt. Bei dieser Temperatur ($T > T_k$) setzt keine spinodale Entmischung ein und die Probe ist unter ihrem Eigengewicht formstabil. Anschließend wird eine Spannung von 200 V angelegt und die Probe auf 600°C abgekühlt (EF 2). Die Behandlung ab 600°C erfolgt wie im

Fall EF 1. Während der Messung werden die Temperatur an der Probenoberfläche sowie der Strom in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Messergebnisse der Probe EF 1 und EF 2 sind in der nachfolgenden Grafik dargestellt (Abb. 130).

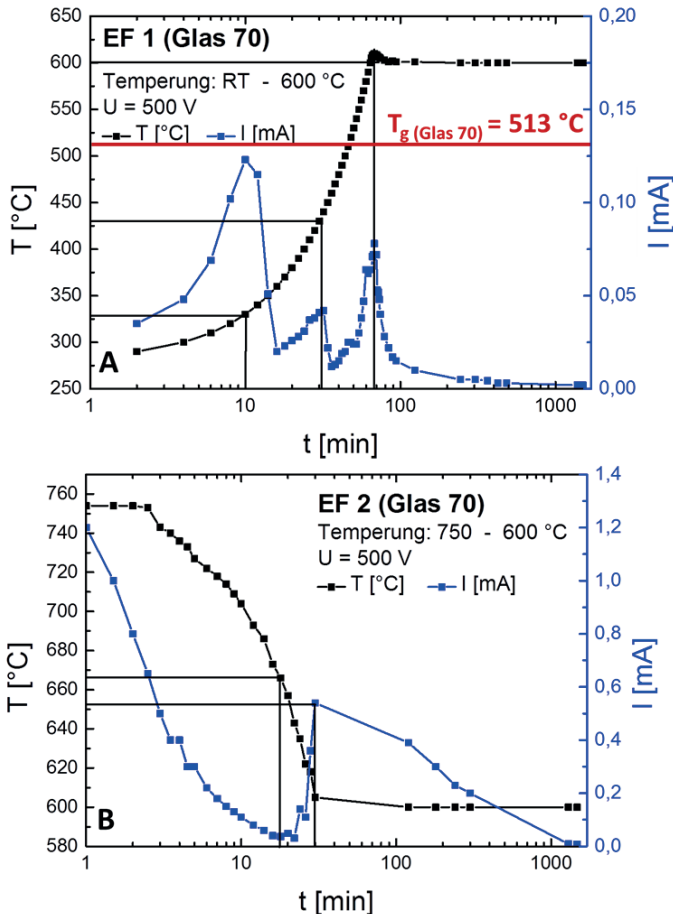


Abb. 130: Änderung des Stromes in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit für EF 1 (A) und EF 2 (B).

Während der Erwärmung des Glases 70 von RT auf 600 °C unter einer Spannung von 500 V (Abb. 130 A), treten drei Strommaxima auf ($T_1 = 325\text{ °C}$,

$T_2 = 425\text{ °C}$, $T_3 = 600\text{ °C}$). Wird das Glas von 750 °C auf 600 °C abgekühlt, sinkt die Stromstärke zunächst von $1,2\text{ mA}$ auf $< 0,1\text{ mA}$ ab. Anschließend erreicht die Stromstärke bei 605 °C ein Maximum von $0,54\text{ mA}$. Nachfolgend sinkt die Stromstärke mit einer geringeren Steigung auf $0,01\text{ mA}$ ab.

Im nachfolgenden sind REM Aufnahmen der Proben 1 und 2 nach der Extraktion senkrecht (•) und parallel (I) zur elektrischen Feldrichtung dargestellt. Im Falle der Probe EF 1 zeigt die Glasoberfläche, welche in Kontakt mit der Kathode stand, lokal inhomogene Bereiche (Abb. 131 A gelbe Markierung).

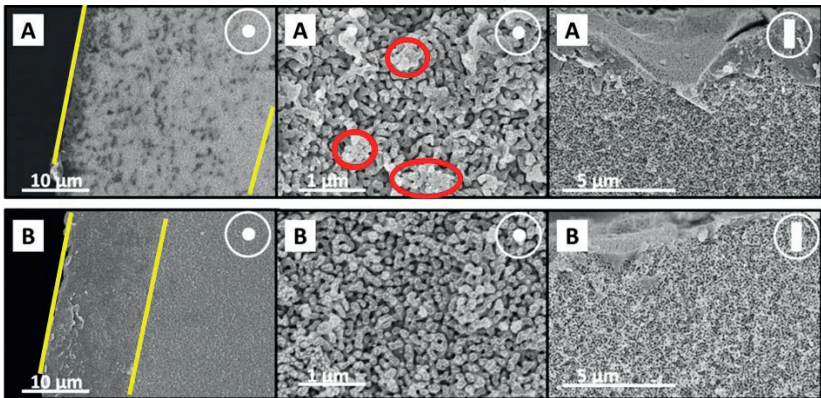


Abb. 131: REM-Aufnahmen des im elektrischen Feld wärmebehandelten und extrahierten Glases 70 (Wärmebehandlung von RT bis 600 °C bei 500 V (A), Wärmebehandlung von 750 °C auf 600 °C bei 500 V (B), Oberfläche an der Kathodenseite (links, mitte), Glasoberfläche an der Anodenseite (rechts), Querschnitt senkrecht zur Feldorientierung, 10 µm unter der Kathode (mitte)). Mit gelb wurde der inhomogene oberflächennahe Bereich, mit rot nicht nicht-entmischte Bereiche markiert.

Hierbei handelt es sich um nicht entmischte Bereiche. Die Häufigkeit und Dichte der nicht entmischten Bereiche (rote Markierung) nimmt zum Rand zu. Die lokalen, inhomogenen Bereiche treten bis zu einer Schichttiefe von ca. $30\text{--}40\text{ µm}$ auf. EF 2 zeigt einen bis zu ca. 15 µm tiefen, inhomogenen Randbereich (Abb. 131 B gelbe Markierung). Die Penetrationstiefe von Natrium in $0,3\text{Na}_2\text{O}x0,7\text{B}_2\text{O}_3$ Gläsern liegt nach einer Wärmebehandlung bei 600 °C für 24 h bei ca. 100 µm ³⁰¹. Unter Berücksichtigung, dass keine

reine Natriumborat-Phase gebildet wird, liegen die gemessenen Schichttiefen im Größenbereich der Penetrationstiefe der Natriumdifusion. Die Glasoberflächen auf Seite der Anode weisen bei EF 1 und EF 2 keine inhomogenen Bereiche auf. Nach dem Befeuchten der Proben 1 und 2 an der Kathodenseite und Anodenseite verfärbt sich das Unitest-Papier auf Kathodenseite tiefblau. Auf der Anodenseite ist keine Verfärbung durch den Probenkontakt (grün Färbung) zu beobachten. Beide Proben zeigen keine angestrebte Orientierung der Nanometerporen.

Beim Aufwärmen der Probe wird physisorbiertes Wasser bis ca. 200 °C vollständig abgegeben. Zwischen 180 – 600 °C erfolgt die Kondensation der Si-OH und B-OH-Gruppen²⁹. Der erste Stromanstieg bei 325 °C resultiert wahrscheinlich aus kondensiertem Wasser an der Oberfläche. Die Oberfläche verarmt an OH-Gruppen. Die Leitfähigkeit nimmt ab. In Natrium-borosilicatgläsern wird die Leitfähigkeit überwiegend vom Na⁺-Gehalt bestimmt¹⁵⁹. Mit zunehmender Zeit nimmt die Konzentration der Na⁺-Ionen nahe der Oberfläche ab. Dies führt zu einer Verringerung der Stromstärke bei gleicher Temperatur und fortschreitender Zeit.

Während der Wärmebehandlung im elektrischen Feld erfolgt die Diffusion der Na⁺ zur Kathode. Zusammen mit Wasser bildet es NaOH, welches die dunkelblaue Verfärbung (pH = 13) des Uniteststreifens hervorruft. Die Diffusion von Na⁺ benötigt eine Aktivierungsenergie von ca. 63 – 105 kJ/mol in Natrium-Borosilicatgläsern (Pyrex-Gläser)²⁷⁶. Sie erfolgt in Glasnetzwerk-maschen und beeinflusst die Entmischung. Um den Einfluss genauer zu quantifizieren wurden REM-Bilder in 10 – 20 µm „Tiefe“ (Abb. 131 mitte) aufgenommen und mittels der Bildauswertung analysiert. Eine Orientierung der Proben wurde weder im REM-Bild noch in der Bildanalyse nachgewiesen. Die Porenanteile der Referenzprobe (0 Probe: T = 600 °C, t = 24 h) und der Probe EF 1 liegen um die 11 % ± 2%. Durch die Behandlung im elektrischen Feld von 750 auf 600 °C erfolgt eine Verringerung des Porenanteils auf ca. 9 % ± 2%. Die mittlere Kreis- und Ellipsengröße verringert sich durch die Verwendung des elektrischen Feldes während der Wärmebehandlung. Die Verarmung an Na⁺ (Diffusion des Na⁺ an die Oberfläche) führt zur Ausbildung kleinerer Primärphasendomänen (10 – 20 µm Tiefe) und nicht entmischter Bereiche. Während der Phasentrennung erfolgt die Änderung der Borkoordination von dreifach zu vierfach-koordinierten BO₄-Tetraedern^{45,46}. Durch die Verarmung an Na⁺ werden weniger BO₄-Tetraeder gebildet. Die

Entmischungsneigung wird verringert, wodurch kleinere Natriumborat-reichen Domänen und unentmischte Bereiche entstehen

C Untersuchungen zur Herstellung orientierter Kristallphasen im Magnetfeld zur Ausbildung von anisotropen Nanometerporen im Glas.

C.1 Beschreibung der Versuchsdurchführung zur Herstellung und Analyse eisenhaltiger Gläser vor und nach der Magnetfeldbehandlung.

Probenherstellung

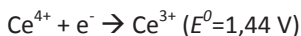
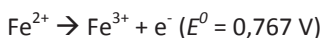
Zunächst erfolgte die Herstellung der eisenhaltigen Gläser. Dazu wurde das Glas 60 zerkleinert (Partikel < 125 μm) und im Pt-Tiegel gemeinsam mit Fe_2O_3 bei 1500 °C für 4 h (Elektrotherm, Linn) aufgeschmolzen. Die Gläser wurden in eine Stahlform gegossen und bei 450 °C langsam auf RT abgekühlt (C30, Nabertherm). Es wurden Gläser mit 1, 5, 10 Gew.-% Eisenoxid (1Fe-60, 5Fe-60, 10Fe-60) hergestellt. Basierend auf den RFA-Analysen der extrahierten Proben wurde das Glas mit 5 Gew.-% Eisenoxid (Glas 5Fe-60) für die Versuche im Hochtemperaturmagneten (5 Tesla CFM Cryo-Magnet inkl. Hochtemperaturofen, Eigenbau) genutzt. Je drei Glasblöcke (10 x 6 x 50 mm) wurden in einen Pt-Tiegel gegeben. Dieser wurde in den Hochtemperaturmagneten eingesetzt und der Magnet unter Heliumkühlung angeschaltet. Nachdem der Magnet 1 Tesla erreicht hat, wurde das Temperaturprogramm gestartet. Die Versuchsparemeter sind in Tab. 44 zusammengefasst. Nach der Haltezeit wurden die Proben im heißen Zustand aus dem Magneten genommen und auf RT abgekühlt.

Tab. 44: Prozessparameter Versuche im Magnetfeld.

Versuch	1	2	3	M1	M2	M3
Magnetfeld [Tesla]	1	1	1	1	1	1
Starttemperatur (T_0) [°C]	20	20	20	1400	1400	1400
Verweilzeit bei T_0 [h]	0,5	0,5	0,5	6	6	6
Zieltemperatur (T_p) [°C]	545	575	590	545	575	595
Verweilzeit (ab T_p) [h]	24	24	24	24	24	24

Cerimetrische Untersuchung der eisenhaltigen Gläser

Mittels Cerimetrie wurde das $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ Verhältnis im Glas 5Fe-60 vor und nach dem Einfluss im Magnetfeld analysiert. Dazu wurde das Glas auf $< 125 \mu m$ zerkleinert und 4 g in 100 mL 3 M HCl bei $90^\circ C$ für 6 h gekocht. Anschließend wurden 4 x 25 ml der erkalteten Lösung zum Titrieren (702 SM Titrino, Deutsche Metrohm GmbH & Co KG) abgenommen. Titriert wurde gegen $Ce(SO_4)_2$ mit einer Konzentration von 0,00995 mol/l. Gemessen wird das verbrauchte Volumen an $Ce(SO_4)_2$ gegenüber dem chemischen Potential der Lösung. Das positive Standardpotential von Ce^{3+}/Ce^{4+} bewirkt eine Oxidation der Fe^{2+} Ionen.



Der Äquivalenzpunkt der Redoxreaktion ($c(Ce^{3+}) = c(Fe^{3+})$) liegt bei 1,1035 V.

$$m_{Fe^{2+}} = V_{\text{Äqui}} * c_{Ce(SO_4)_2} * M_{Fe} \quad (57)$$

$$\omega_{Fe^{2+}} = \frac{100}{m_{\text{Probe}}} * m_{Fe^{2+}} \quad (58)$$

mit:

$m_{Fe^{2+}}$:	Masse an Fe^{2+} in der Lösung	$\omega_{Fe^{2+}}$:	Massenanteil an Fe^{2+} in der Probe
$V_{\text{Äqui}}$:	Volumen an $Ce(SO_4)_2$ am Äquivalenzpunkt	m_{Probe} :	Probenmasse
$c_{Ce(SO_4)_2}$:	Konzentration an $Ce(SO_4)_2$	M_{Fe} :	Molare Masse des Eisens

Als m_{Probe} wurde je $\frac{1}{4}$ der Gesamtmasse ($V = 25 \text{ ml}$) genutzt. Aus den vier Werten wurden jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) der eisenhaltigen Gläser sowie DSC- und Rotationsviskositätsmessungen

RFA-Messungen wurden direkt an den eisenhaltigen Glasmembranen vor und nach der Extraktion realisiert. Verwendet wurde das Fischerscope XDV-SDD der Fa. Fischer mit einer W-Röhre bei 50 kV und 20 mA. Die Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung erfolgte mittels Silizium-Drift-Detektor. Pro Probe wurden vier Messungen durchgeführt (Messspot $\approx 8 \text{ mm}$, element-spezifische Eindringtiefe $K_\alpha (Fe) \approx 12 \mu m$). Die Auswertung erfolgte mit der

WinFTM-Software (Fischer). Aus den Messwerten wurden jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Des Weiteren wurden von dem 5Fe-60 Glas mittels Rotationsviskositätsmessung und DSC die charakteristischen Temperaturpunkte bestimmt (s. Kap. 3.1.5.4 und 3.1.5.5).

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM Präparation und Aufnahmen erfolgte am Zentrum für Mikro- und Nanotechnologie der Technischen Universität Ilmenau. Zunächst wurden die Gläser 1Fe-60, 5Fe-60, 10Fe-60 für 24 h bei 600 °C getempert. Anschließend wurde das Glas in kleine Stücke gebrochen, auf einen Au-Ring-Halter aufgeklebt und auf 100 µm heruntergeschliffen. Mittels fokussierten Ionenstrahls (FIB) wurde die Gesamtdicke der Probe weiter abgetragen bis im Zentrum ein kleines Loch und Dicken um die 1 – 10 µm entstehen. Die Probe wurde im TEM (TECNAI, Philips) bei 200 kV vermessen. Die Aufnahmen erfolgten im Hellfeld-Modus. Die Elementanalyse erfolgte mittels EDX-Detektor (EDAX Detektorsystems mit Si-Detektor).

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Gläser 1Fe-60, 5Fe-60 und 10Fe-60 wurden nach einer Wärmebehandlung von 24 h bei 600 °C mittels XRD analysiert. Des Weiteren wurden XRD-Analysen an dem 5Fe-Glas nach einer Wärmebehandlungsdauer von bis zu 7 Tagen (Versuchsparameter s. Tab. 45) sowie vor und nach der Behandlung im Magnetfeld durchgeführt. Die Probenpräparation und XRD-Messungen und Analyse waren identisch wie in Kapitel 3.1.5.6 beschrieben.

Tab. 45: Wärmebehandlung des Glases 5Fe-60 bis zu sieben Tagen

Versuch	0-Probe	Temperung 1	Temperung 2	Temperung 3	Temperung 4
T ₁ [°C]	0	600	600	600	600
t ₁ [h]	0	25	25	25	25
T ₂ [°C]	0	0	700	720	760
	0	0	168	168	168

Elektromagnetische Kennlinien (VSM-Messungen)

Die Messungen am Vibrationsmagnetometer erfolgten am Leibniz-Institut für Photonische Technologien e. V. (Jena). Die zu untersuchenden Proben wurden in je 3 Würfel mit einer Kantenlänge von 2,3 mm gesägt (Precision diamond wire saw, Well). Anschließend wurde die Probenmasse sowie Dichte

(s. Kap. 4.1.3.2) bestimmt und die Orientierung im Magnetfeld markiert. Die Würfel wurden sowohl parallel als auch senkrecht zur ursprünglichen Magnetfeldrichtung in die Probenhalterung des Magnetometers (MicroMag 2900, Lake Shore) eingesetzt. Während der Messung im offenen magnetischen Kreis wurde das magnetische Moment (M) einer polarisierten Probe bestimmt. Zur Probenpolarisation wurde ein äußeres Feld (H_0) angelegt. Anschließend wurde die Probe mit kleinen Amplituden senkrecht zur Feldrichtung geschwungen. Dadurch entstanden freie Dipole an der Probenoberfläche. Im Außenraum der Probe wurde ein Dipolfeld (Messsignal) und innerhalb der Probe wurde ein entmagnetisierendes Feld erzeugt. Das mittlere innere Feld (H) war bezogen auf das H_0 um das entmagnetisierende Feld reduziert. In der ruhenden Messspule wurde eine Spannung induziert, welche proportional zur x-Komponente des magnetischen Moments der Probe war. Es gilt:

$$H = H_0 - \frac{N_{Mag} * J}{\mu_0} \quad (59)$$

$$J = \mu_0 * V_{Probe} * M_{MD} \quad (60)$$

$$B = \mu_0 * H + J \quad (61)$$

$$U = G * M_{MD} = G * V_{Probe} * J \quad (62)$$

mit:

H :	Mittlere innere Feldstärke	J :	Magnetische Polarisierung	M_{MD} :	Magnetisches Dipolmoment
H_0 :	Feldstärke äußeres Feld	μ_0 :	Permeabilität	B :	Sättigungsflussdichte
N_{Mag} :	Entmagnetisierungsfakt or	V_{Probe} :	Probenvolumen	G :	Gerätekongstante
U :	Elektrische Spannung				

Die Messdaten werden zur Darstellung der Hysteresekurve genutzt (z. B. Abb. 132).

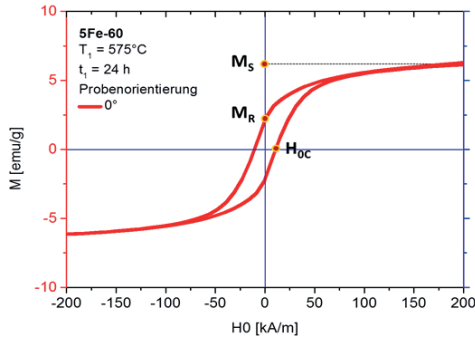


Abb.132: Exemplarische Darstellung der Hysterese-Kurve mit remanenter Magnetisierung (M_R), Sättigungsmagnetisierung (M_S) und Koerzitivfeldstärke (H_{0c}).

Allgemein gilt: Wird ein magnetisches Feld angelegt, erfolgt zunächst die Verschiebung der Domänenwände der magnetischen Phase, ohne Ausrichtung der magnetischen Spins parallel zum äußeren Feld. Eine Erhöhung der Feldstärke führt zur Ausrichtung der magnetischen Spins, bis alle Momente ausgerichtet sind (Sättigungsmagnetisierung / Sättigungsflussdichte - M_S). Eine weitere Erhöhung des Erregerstroms führt dann zu keiner weiteren Erhöhung der magnetischen Flussdichte. Bei Verringerung der magnetischen Feldstärke relaxiert ein Teil der Spins in den Ausgangszustand. Die magnetische Flussdichte sinkt. Trotz Ausschaltung des Erregerstroms ($H = 0$), verbleibt eine magnetische Flussdichte (M_R) im Werkstoff erhalten. Die Aufhebung des M_R erfolgt durch Umkehrung des Erregerstroms. Der Betrag, welcher nötig ist um $H = 0$ zu erhalten, wird als Koerzitivfeldstärke (H_{0c}) bezeichnet³⁰².

Aus den Messwerten M_S und M_R werden B_R und B_S berechnet.

$$B = J + \frac{4\pi}{10} * H \quad (59)$$

$$B = 4\pi * \frac{M_{MD}}{V} * 10^{-1} + \frac{4\pi}{10} * (H_0 - \frac{N_{Mag} * J}{4\pi * 10^{-1}}) \quad (63)$$

$$B_S = 4\pi * \frac{M_S}{V} * m_{probe} * 10^{-1} + \frac{4\pi}{10} * (H^* - \frac{N_{Mag} * M_S * m_{probe}}{V}) \quad (64)$$

$$B_R = 4\pi * \frac{M_R}{V} * m_{probe} * 10^{-1} + \frac{4\pi}{10} * (H_{0R} - \frac{N_{Mag} * M_R * m_{probe}}{V}) \quad (65)$$

$$H_c = H_{0c} - \frac{N_{Mag} * J}{4\pi * 10^{-1}} \quad (66)$$

$$H_c = H_{0c} - \frac{N_{Mag} * 4\pi * 10^{-1} * \frac{M_{0c}}{V}}{4\pi * 10^{-1}} \quad (67)$$

$$H_c = H_{0c} - N_{Mag} * \frac{M_{0c}}{V} \quad (68)$$

mit:

B :	magnetische Flussdichte [mT]	B_S :	Sättigungsflussdichte [mT]
J :	magnetische Polarisierung [mT]	M_S :	magnetisches Moment der B_S
M_{MD} :	magnetisches Dipoloment [emu]	m_{Probe} :	Probenmasse [g]
H :	magnetische Feldstärke bei M_S	B_R :	Remanenzinduktion / Remanenzflussdichte [mT]
V :	Probenvolumen [cm ³]	M_R :	magnetisches Moment der B_R
H_0 :	Feldstärke äußeres Feld [Oe]	H_{0c} :	Feldstärke bei $M = 0$ emu/g
N_{Mag} :	Entmagnetisierungsfaktor	H_{0R} :	magnetischen Feldstärke bei M_R [Oe]

Für die Berechnung werden weiterhin folgende Daten benötigt:

$$\begin{aligned} m_{Probe} &= 0,013 \text{ g} \pm 0,009 \text{ g} \\ V_{Probe} &= 0,066 \text{ cm}^3 \pm 0,0047 \text{ cm}^3 \\ N_{Mag} &= 0,25 \\ M_{0c} &= 0 \text{ emu} \\ H_{0R} &= 0 \frac{kA}{m} \end{aligned}$$

Der Fehler berechnet sich nach:

$$\sum_{i=1}^3 \left| \frac{\partial B_R}{\partial z_i} \right| * \Delta z_i \quad \text{mit } z_1 = M_R, z_2 = V, z_3 = m, \quad (69)$$

$$\sum_{i=1}^4 \left| \frac{\partial B_S}{\partial y_i} \right| * \Delta y_i \quad \text{mit } y_1 = M_S, y_2 = V, y_3 = m, y_4 = H^* \quad (70)$$

Nach Gl. (68) und mit der Bedingung $M_{0c} = 0 \text{ emu/g}$, folgt $H_c = H_{0c} * H^*$. H^* entspricht der magnetischen Feldstärke bei M_S und wurde dem Messprotokoll entnommen.

C.2 Auswertung der Experimente zur anisotropen Orientierung von Kristallphasen im Magnetfeld.

Zur Orientierung der Nanometerporen im Magnetfeld sollen Magnetitkristalle im Glas erzeugt werden, welche eine Orientierung in Richtung des Magnetfeldes ermöglichen. Dazu muss das Glas mit Fe_2O_3 angereichert werden. Um die finale Glaszusammensetzung nicht zu verändern, soll das Fe_2O_3 während der Extraktion herauslösbar sein. Dazu muss die Fe_2O_3 -Phase in der Natriumborat-reichen Primärphase angereichert werden. Da Glas 60 im Vergleich zu den Glas 70 den höheren Boratanteil aufweist, wurde es unter der gegebenen Zielstellung, möglichst viel Fe_2O_3 reversibel in das Glas einzulagern, ausgewählt.

Auswahl des Glassystems

Es wurde Glas 60 mit 1, 5 und 15 Gew.-% Fe_2O_3 angereichert und nachträglich bei 600 °C getempert und extrahiert. Abb. 133 zeigt die RFA-Analyse vor und nach der Extraktion.

Die Analysen zeigen, dass der ursprüngliche Eisengehalt des Glases 60 von bis zu 5 Gew.-% nach der Extraktion bei unter 0,2 Gew.-% liegt. Mit höherem Eisengehalt im Ausgangsglas steigt der Anteil an restlichem Fe_2O_3 im extrahierten Glas an.

Bei Ausgangsgläsern mit Fe_2O_3 -Anteilen bis zu 5 Gew.-% erfolgt ein signifikanter Einbau des Eisens in die boratreiche Primärphase. Wird der Eisenanteil im Ausgangsglas erhöht, so erfolgt eine zunehmend stärkere Einlagerung in die SiO_2 -reiche Primärphase, welche nach der sauren Extraktion das Glasgerüst bildet. Mit signifikant höheren Fe-Restgehalten können Glaseigenschaftsveränderungen nicht ausgeschlossen werden, weshalb in Folgeuntersuchungen zur Porenorientierung auf Fe-Mengen > 5 Gew.-% verzichtet wird.

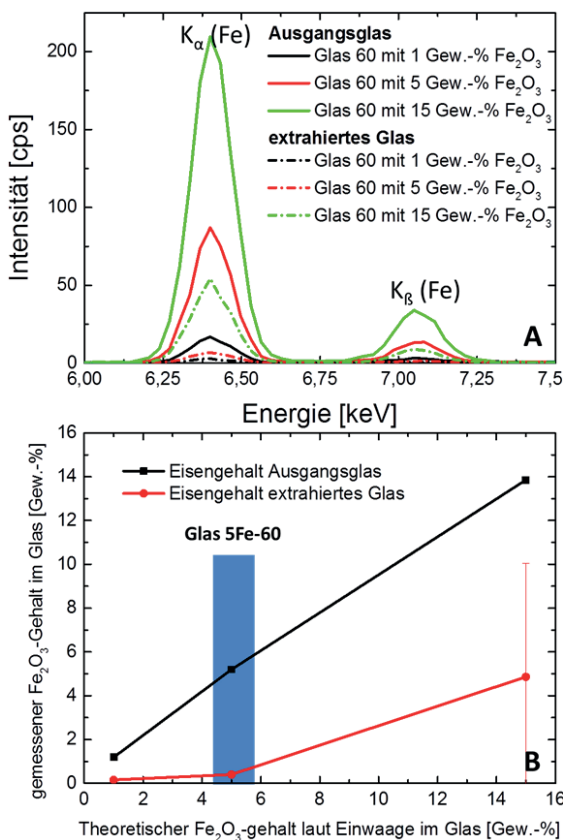


Abb. 133: RFA-Untersuchungen am Glas 60 mit 1, 5, 15 Gew.-% Fe_2O_3 vor und nach der Extraktion (Spektrum (A), Auswertung (B)). Die weiterführenden Versuche zu diesem Themenkomplex wurden mit dem hier blau markierten Glas 5Fe-60 durchgeführt.

Nachfolgend dargestellt sind DSC-Untersuchungen zu den Gläsern (Abb. 134). In Tab. 46 sind die charakteristischen Peaktemperaturen zusammengefasst.

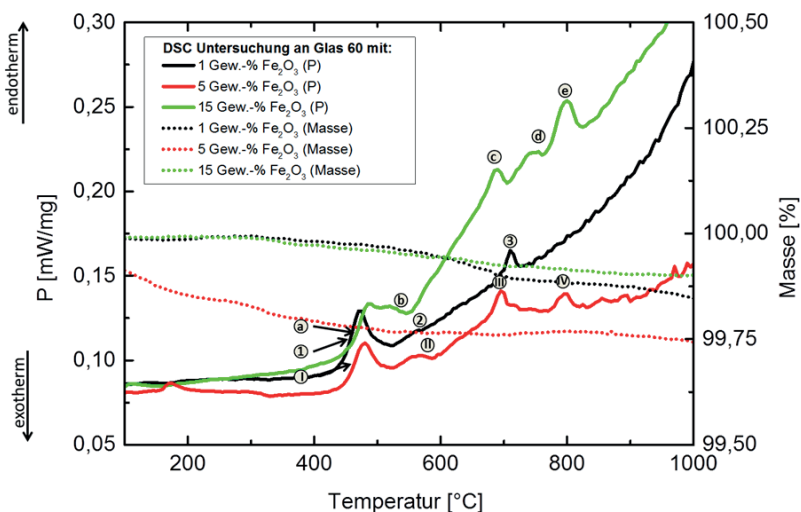


Abb. 134: DSC-Analyse des mit Fe_2O_3 -angereicherten Glases (Aufheizrate: 5 K/min).

Zunächst wurde von den Gläsern die Glasübergangstemperatur bestimmt (Abb. 134 1, I und a). Mit steigendem Eisengehalt im Glas liegt T_g bei höheren Temperaturen. Der exotherme Peak (2, II, b)) im Bereich von 550 – 580 $^{\circ}\text{C}$ ist auf die Kristallisation von Magnetit zurückzuführen³⁰². Der Peak wird mit zunehmendem Eisengehalt ausgeprägter. Das Gewicht der Probe bleibt nahezu konstant. Bei allen weiteren Peaks handelt es sich um endotherme Reaktionen. Der Peak (3, III, c) im Bereich zwischen 688 – 710 $^{\circ}\text{C}$ tritt bei allen drei Proben auf. Die Peakfläche ist nahezu unabhängig vom Eisengehalt des Glases. Jedoch verschiebt sich die Peaktemperatur mit steigendem Eisengehalt zu niedrigeren Temperaturen. Ein geringer Gewichtsverlust ist beobachtbar. Nach Woltz³⁰² sinkt die Viskosität des Glases mit steigendem Eisengehalt. Wie die vorangegangenen Versuche belegen, lagert sich Eisen bevorzugt in der Natriumborat-reichen Phase an. Der geringe Gewichtsverlust (< 0,25 Gew.-%) ist wahrscheinlich der Borat- bzw. Wasserab dampfung zuzuordnen. Somit beschreibt Peak (2, II, b) entweder den „Schmelzpeak“ der Natriumborat-reichen Phase oder die Boratabdampfung an der Oberfläche. In diesem Temperaturbereich tritt auch die Kristallisation von Hämatit (Oxidation von Magnetit) auf³⁰². Eine Überlagerung der Effekte ist jedoch nicht ausgeschlossen.

Tab. 46: Charakteristische Peaklagen der DSC-Untersuchungen an eisenhaltigem Glas 60 in [°C].

Glas 60 mit	Glasübergangs-temperatur		exothermer Peak 1		endothermer Peak 1		exothermer Peak		Endothermer Peak	
1 Gew.% Fe ₂ O ₃	1:	460	2:	580	3:	710				
5 Gew.% Fe ₂ O ₃	I:	462	II:	575	III:	694			IV:	796
15 Gew.% Fe ₂ O ₃	a:	472	b:	550	c:	688	d:	740	e:	796

Der endotherme Peak um die 796 °C (IV, e) tritt ausschließlich bei den Gläsern mit einem Eisengehalt ≥ 5 Gew.-% auf. Bei dieser Temperatur liegen die Gläser ohne Phasenseparation vor. Die endotherme Reaktion könnte auf ein Aufschmelzen der eisenhaltiger Kristallite (Hämatit, Magnetit, bzw. Maghemit) hindeuten. Die Schmelztemperatur von Hämatit und Magnetit liegt oberhalb dieser Temperatur. Die Schmelztemperatur ist aber auch von der Kristallgröße abhängig. Allgemein gilt: Je kleiner die Kristallite desto geringer liegt die Schmelztemperatur³⁰³. Im Bereich von d ($T = 740$ °C) tritt ausschließlich bei einer Eisenkonzentration von 14 Gew.-% (Glas 60 + 15 Gew.-% Fe₂O₃ Einwaage) eine Abweichung auf. Eine Zuordnung des Signals zu evtl. Prozessen in der Probe ist zu gegebenem Zeitpunkt nicht möglich. Im Bereich von 740 °C – 760 °C erfolgt die Wiederauflösung der separierten Primär- und Sekundärphasen unter Bildung eines homogenen Glases. Ein exothermer Peak würde für die Bildung einer kristallinen, eisenhaltigen Phase sprechen. Im Falle eines endothermen Peaks, würde eine Eisenphase in das Glasnetzwerk eingebaut. Gegebenenfalls erfolgt hierbei ein inkongruentes Aufschmelzen bzw. die Auflösung der eisenhaltigen Phase in der Natriumborat-reichen Primärphase und / oder SiO₂-reichen Phase. Letzteres sollte bei höheren Temperaturen auftreten.

Zum Nachweis der Kristallisation eisenhaltiger Phasen wurden TEM Aufnahmen der Gläser nach einer 24 h Wärmebehandlung bei 600 °C durchgeführt (Abb. 135).

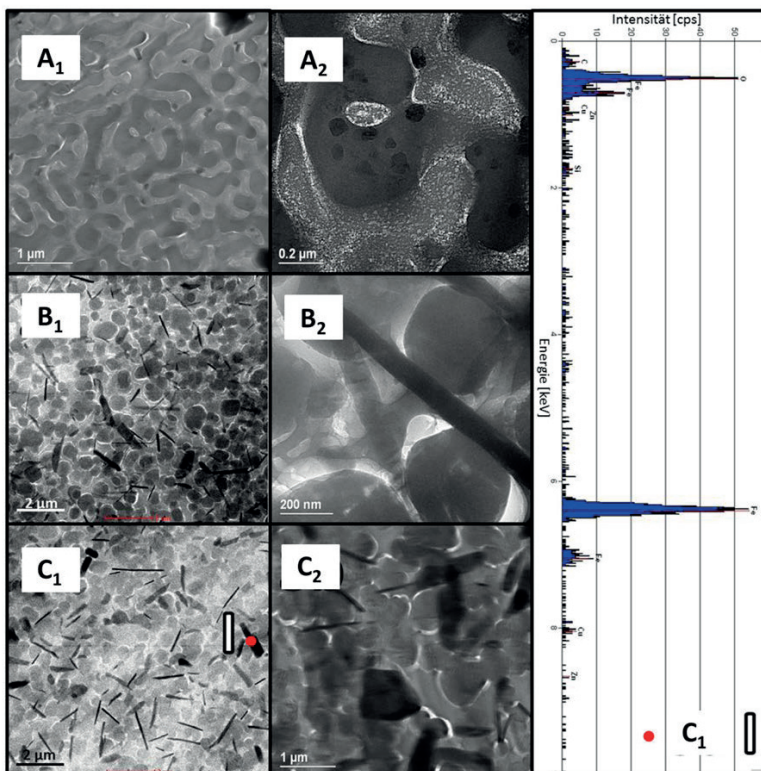


Abb. 135: TEM-Hellfeld-Aufnahmen von eisenhaltigem Glas 60 nach einer Wärmebehandlung bei $T = 600\text{ °C}$ für 24 h (Glas 60 + 1 Gew.-% Fe_2O_3 (A), Glas 60 + 5 Gew.-% Fe_2O_3 (B), Glas 60 + 15 Gew.-% Fe_2O_3 (A)) sowie EDX-Analyse eines Kristalls (I) aus Bild C_1 (rechts).

Die TEM Aufnahmen des Glases 60 mit 1 Gew.-% zeigen eine Durchdringungsstruktur sowie kleine quadratische bis sphärische Ausscheidungen. Die Gläser mit einem höheren Eisengehalt (Abb. 135 B, D) zeigen eine Tröpfchenentmischung. Diese Gläser zerfielen während der sauren Extraktion. Durch ein erneutes Aufschmelzen und erneute Wärmebehandlung wurden extrahierbare Gläser erhalten. In beiden Bildern sind nadelförmige und vereinzelt auch rechteckige dunkle Ausscheidungen erkennbar. Die Ausscheidungen wurden mittels EDX analysiert. Beispielhaft

ist die Analyse des Kristalls C_1I gegeben. Die Anreicherung von Fe ist eindeutig nachweisbar. In Glaskeramiken nimmt Hämatit häufig dendritenförmige und schneeflockenähnliche Morphologie an. Der Magnetit neigt eher zur Ausbildung von Nadeln (Vorzugsorientierung in $[101]$ -Richtung)³⁰⁴. Scheinbar beeinflusst der Gehalt des Eisens das Entmischungsverhalten des Glases. Hierbei führen lokale, hohe Fe-Konzentrationen zur binodalen Entmischung. Durch das erneute Aufschmelzen wurde eine bessere Verteilung im Glas erhalten, wodurch eine spinodale Entmischung realisiert wurde. Die mittels TEM-analysierten Proben wurden ebenfalls mit XRD analysiert (Abb. 136).

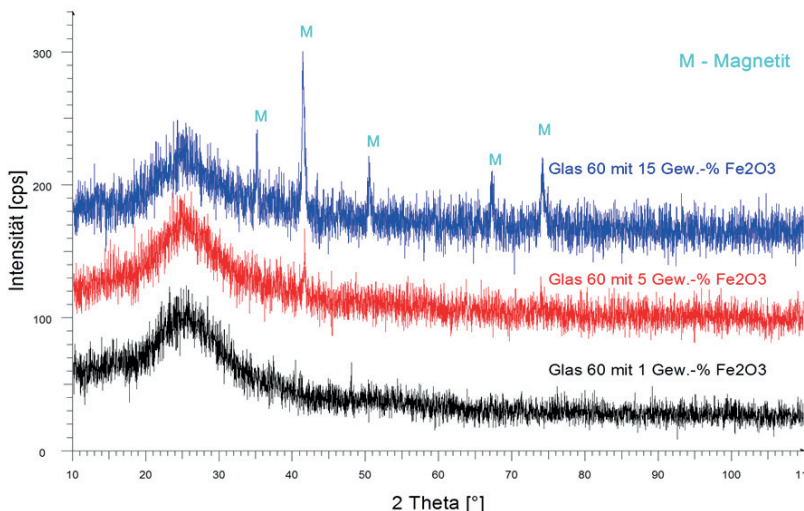


Abb. 136: XRD Analyse der mit Eisen angereicherten Gläser nach einer Wärmebehandlung bei 600 °C für 24 h.

Hierbei konnte die Bildung von Magnetit im Falle des Glases 60 mit 15 Gew.-% nachgewiesen werden. Der Hauptreflex ist auch bei Glas 60 mit 5 Gew.-% Fe_2O_3 erkennbar. Die Bildung von Hämatit wurde nicht nachgewiesen. Dies ist bei geringen Volumenanteilen und dem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis nicht verwunderlich und schließt eine Präsenz von Hämatit unterhalb der Detektionsgrenze nicht aus. Für die Analyse werden folgende kristallographische Daten für Hämatit und Magnetit verwendet (Tab. 47).

Tab. 47: Kristallographische Kenndaten von Magnetit und Hämatit.

Phase	Kristall-system	α / β	Γ	a/b	C	Raumgruppe	
Magnetit	Kubisch	90°	90°	8,393	8,393	Fd-3m	Flächen-zentriert
Hämatit	Rhombisch	90°	120°	5,032	13,733	R-3c	primitiv

Für die nachfolgenden Versuche wurde ausschließlich das Glas 60 mit 5 Gew.-% Fe_2O_3 untersucht.

Charakterisierung des Glases 5Fe-60

Zunächst wurde der Anteil an Fe^{2+} vor und nach der Wärmebehandlung des Glases 5Fe-60 mittels Cerimetrie nachgewiesen (Abb. 137).

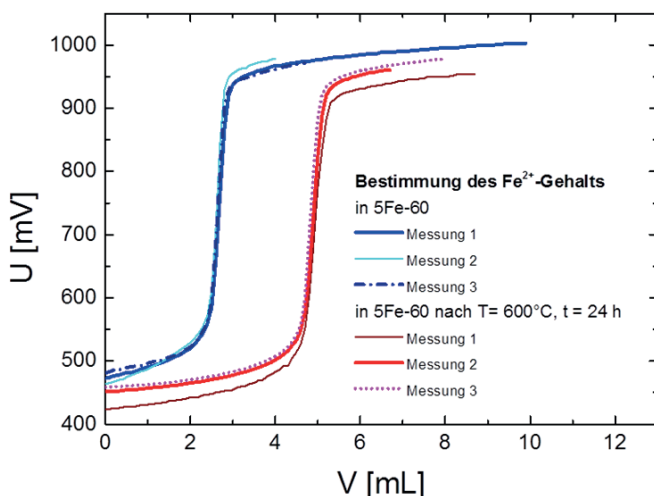
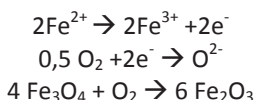


Abb. 137: Cerimetrische Bestimmung des Fe^{2+} -Anteils vor und nach der Wärmebehandlung.

Hierbei zeigte sich, dass der Anteil vor der Wärmebehandlung $0,32 \% \pm 0,003$ % bezogen auf die Gesamtmasse des Glases beträgt. Dies entspricht einem $\frac{m(\text{Fe}^{2+})}{m(\text{Fe}_{\text{total}})}$ Gehalt von ca. 7 % (s. Gl. (71))

$$\frac{m(\text{Fe}^{2+})}{m(\text{Fe}_{\text{total}})} = \frac{\frac{m(\text{FeO})}{M(\text{FeO})} * M(\text{Fe})}{\frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} * 2 * M(\text{Fe})} \quad (71)$$

Nach einer Wärmebehandlung des Glases bei 600 °C für 24 h sinkt der Anteil auf $0,17\% \pm 0,002\%$ ab. Dies entspricht einer Änderung um 54 %. Die Oxidation kann zum einen zur Bildung von Hämatit (s. Redoxgleichung) und/oder zur Erhöhung des eingebauten Fe^{3+} -Anteils im Glasnetzwerk führen.



Während Fe^{2+} als Netzwerkwandler wirkt, kann Fe^{3+} sowohl als Netzwerkwandler als auch -bildner agieren (s. Abb. 138).

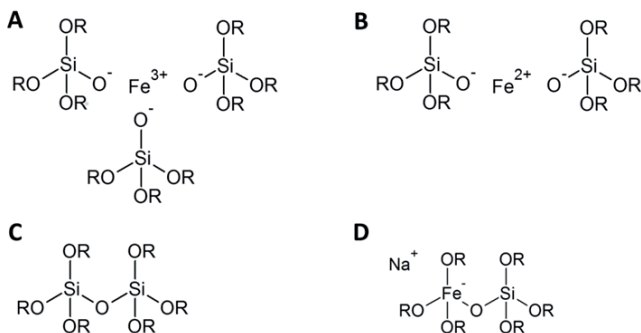


Abb. 138: Eisen als Netzwerkwandler und -bildner (Fe^{3+} als Wandler (A), Fe^{2+} als Wandler (B), SiO_2 als Bildner (C), Fe^{3+} als Bildner (D)), R: Rest.

Dies ist insbesondere vom Alkaligehalt bzw. Al_2O_3 -Gehalt abhängig³⁰⁵. Bei dem Einbau von Eisen ins Glas muss je Fe-Ion $0,5 \cdot \text{O}_2$ aus der physikalischen Lösung zur Ausbildung einer tetraedrischen Bindung an Si oder B übergehen (z. B. Abb. 138 D). Abschließend wurde der Viskositätsverlauf des Glases mittels Rotationsviskosimetrie bestimmt (Abb. 139).

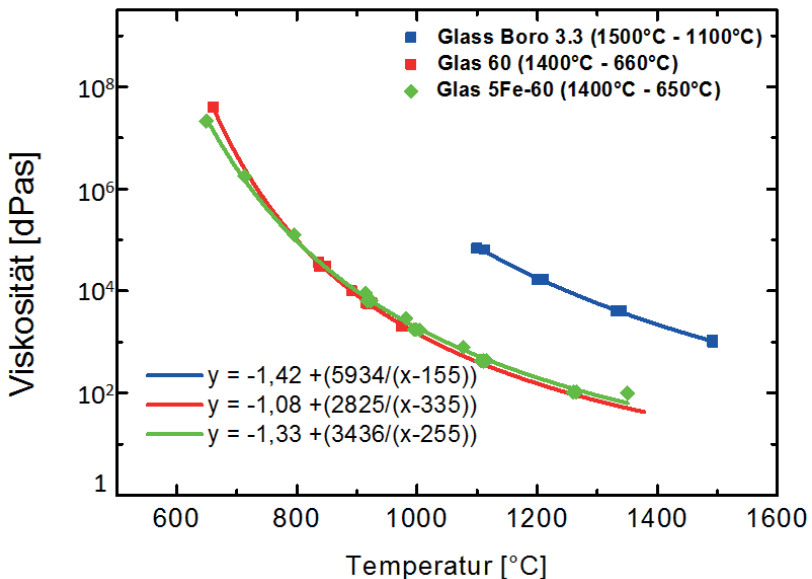


Abb. 139: Viskositätsverlauf des Glases 5Fe-60 (grün) im Vergleich zu Boro 3.3® (blau) und Glas 60 (rot).

Der Einfluss des zusätzlichen Eisens auf die Viskosität ist gering. Des Weiteren ist die Viskosität vom $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis des Glases abhängig. Höhere Temperaturen führen zu größeren Fe^{2+} -Anteilen.³⁰² Weiterhin senkt es die Grenzflächenspannung und fördert damit die Bildung neuer Phasen. Ein großer Fe^{2+} -Anteil fördert die Bildung von Magnetit im Glas.

Analyse des Glases 5Fe-60 nach dem Einfluss im Magnetfeld

Unter Berücksichtigung der Curietemperatur von Magnetit ($T = 578 - 585 \text{ °C}$ ³⁰²) wurden Wärmebehandlungen im Magnetfeld im Bereich von $545 - 595 \text{ °C}$ durchgeführt. Hierbei wurden die Proben ausgehend von RT erwärmt (Versuchsreihe: „Aufheizung“) bzw. von 1400 °C auf die Zieltemperatur abgekühlt (Versuchsreihe „Abkühlung“). Der Fe^{2+} -Gehalt der Proben wurde nach der Thermobehandlung im Magnetfeld mittels Cerimetrie bestimmt (Tab. 48).

Tab. 48: Fe²⁺-Gehalt (bezogen auf die Gesamtmasse des Glases) nach der Wärmebehandlung im Magnetfeld.

Magnetische Flussdichte (\vec{B} [T])	1	1	1	1	1	1
Wärmebehandlung 1 (T [°C]/t[h])	545 / 24	575 / 24	590 / 24	1400 / 6	1400 / 6	1400 / 6
Wärmebehandlung 2 (T [°C]/t[h])	-	-	-	545 / 24	575 / 24	590 / 24
FeO Menge [%]	0,44± 0,01	0,38± 0,06	0,31 ± 0,04	0,45± 0,01	0,44± 0,01	0,38 ± 0,01

Die Proben besitzen einen Fe²⁺-Gehalt von unter 0,5 Gew.-%. Eine signifikante Veränderung des Redoxverhältnisses zwischen Fe²⁺ und Fe³⁺ konnte durch eine zusätzliche Wärmebehandlung bei 1400 °C für 6 h nicht beobachtet werden. Es wurde keine signifikante Eisen-Abdampfung während der Wärmebehandlung beobachtet. Im Falle der Versuchsreihe „Aufheizen“ führt eine Erhöhung der Wärmebehandlungstemperatur zur geringfügigen Verringerung des FeO-Anteils. Durch die Wärmebehandlung wird ein Teil des Fe²⁺ zu Fe³⁺ oxidiert^{306,307}. Demnach sollte der Magnetitanteil mit steigender Wärmebehandlungstemperatur sinken. Zu Analyse der Kristallphasen wurden die Proben mittels XRD analysiert (Abb. 140). Es wurden folgende Phasen nach der Wärmebehandlung im Magnetfeld bestimmt: Hämatit, Tridymit und Magnetit.

Die Tab. 49 gibt die quantitative Auswertung der Proben wieder.

Eine Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen führt zu einem größeren kristallinen Anteil im Glas. Der Magnetitanteil liegt bei 0,3 bis 0,6 Gew.-%. Der Anteil an Hämatit liegt zwischen 2,2 bis 6,6 Gew.-% und ist damit deutlich höher. Im Falle der Versuchsreihe „Aufheizen“ steigt der kristalline Anteil im Bereich T = 545 °C – 590 °C an. Es werden ein maximaler Hämatit-Anteil von 5 Gew.-% und ein Tridymitanteil von 15 Gew.-% erhalten. Eine deutliche Änderung der Magnetitmenge ist nicht nachweisbar (Schwankungen im Fehlerbereich).

Aus der Probenreihe „Abkühlung“ kann keine direkte Abhängigkeit nachgewiesen werden. Der Anteil an Hämatit korreliert nicht mit der Temperatur und beträgt zwischen 3,3 und 6 Gew.-%.

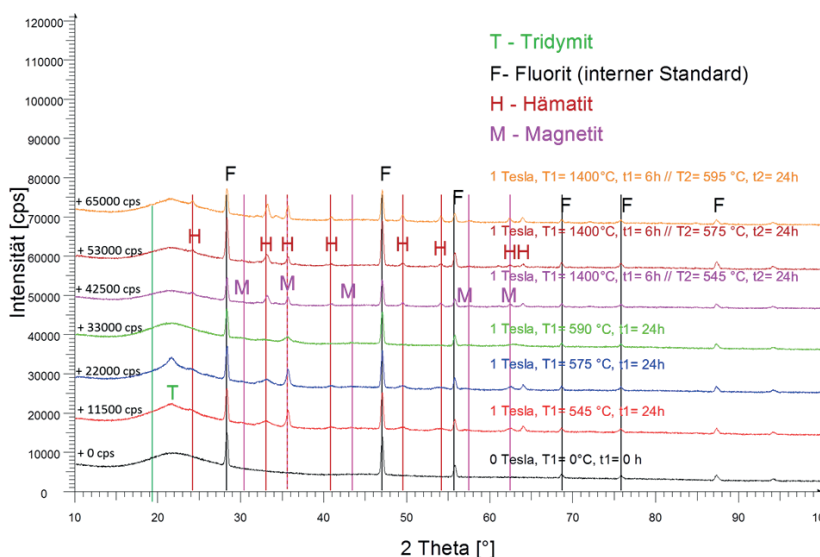


Abb. 140: XRD-Diffraktogramm der im Magnetfeld wärmebehandelten Proben. Die farbigen Linien markieren die Hauptreflexlagen der bestimmten Mineralphasen.

Tab. 49: Quantitative Zusammensetzung der Glas 5Fe-60 nach der Wärmebehandlung im Magnetfeld [1T]

Phase [Gew.-%]	Phasenanteil im Glas 5Fe-60 [Gew.-%]					
	nach: $T = 545\text{ °C};$ $t = 24\text{ h}$	nach: $T = 575\text{ °C};$ $t = 24\text{ h}$	nach: $T = 590\text{ °C};$ $t = 24\text{ h}$	nach: $T = 1400\text{ °C};$ $t = 6\text{ h}$ $T = 545\text{ °C};$ $t = 24\text{ h}$	nach: $T = 1400\text{ °C};$ $t = 6\text{ h}$ $T = 575\text{ °C};$ $t = 24\text{ h}$	nach: $T = 1400\text{ °C};$ $t = 6\text{ h}$ $T = 590\text{ °C};$ $t = 24\text{ h}$
Hämatit	$2,2 \pm 0,4$	$5 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,05$	$5 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,5$	$6,6 \pm 0,3$
Magnetit	$0,6 \pm 0,14$	$0,4 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,03$
Tridymit	0	$11,2 \pm 2,6$	$15,2 \pm 3,6$	0	0	$12 \pm 3,2$
amorpher Anteil	$97,2 \pm 0,2$	$83,5 \pm 3,6$	$79,7 \pm 3,4$	$94,7 \pm 0,4$	$96,2 \pm 0,5$	$80,8 \pm 3,6$
Rwp ^v [%]	2,3	2,3	2,3	2,7	3,2	2,4

^v gewichteter Profil-R-Wert

Bei 590 °C wird Tridymit eindeutig nachgewiesen, wodurch der kristalline Anteil von ca. 5 Gew.-% auf 19 Gew.-% ansteigt. Der Magnetitanteil ist deutlich geringer (< 0,6 Gew.-%) als bei den „Aufheiz“-Versuchen.

Vergleicht man die Diffraktogramme des Glases 60 mit Glas 5Fe-60 so ist auffällig, dass das eisenhaltige Glas anstatt Cristobalit Tridymit ausbildet. Aufgrund des geringen Gehaltes ist lediglich der Hauptreflex von Tridymit detektierbar. Die qualitative und quantitative Auswertung anhand eines Reflexes ist jedoch stark fehlerbehaftet. Andere silica- bzw. eisenhaltige Phasen und / oder Cristobalit können nicht nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass das Eisen im Glas die Bildung von Cristobalit behindert. Nanokristalline Magnetit- bzw. Hämatit-Kristalle können als Kristallkeimzentrum für kristalline Phasen (z. B. Cristobalit bzw. Tridymit) dienen. Durch den zusätzlichen Eisengehalt wird sowohl die Zusammensetzung des Glases als auch die der Primärphasen verändert. Im Vergleich zum Cristobalit handelt es sich bei Tridymit um keine reine SiO_2 -Phase (s. Kap. 4.1.2.2). Nach Gutzow et al.²⁶⁵ begünstigt eine mit „Fremdatomen“ (Fe, Na, B) angereicherte SiO_2 -Phase zur Bildung von Tridymit. In den Arbeiten von Woltz³⁰² und Teschner²⁸¹ wird die Abhängigkeit von Keimbildung und – wachstum von der Zeit und der Temperatur beschrieben (Abb. 141).

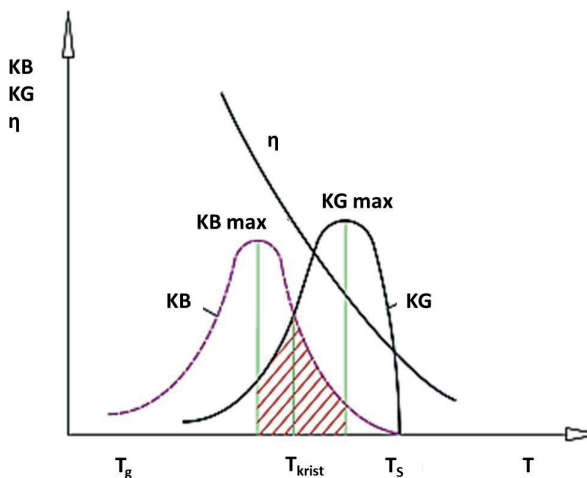


Abb. 141: Abhängigkeit der Keimbildung (KB) und des Keimwachstums (KG) in Abhängigkeit von der Temperatur nach Teschner²⁸¹.

Mit zunehmender Zeit und Temperatur nimmt die Anzahl und Größe der Kristallite zu. Eine ideale Kristallphasenbildung wird bei T_{krist} (Kristallisationstemperatur) erreicht. Im Falle der Kristallisation von Magnetit liegt nach Voltz³⁰² T_k zwischen 570 – 580 °C. Höhere Temperaturen (> 600 °C) führen zur Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} , wodurch der Anteil an Magnetit sinkt. Des Weiteren ist die Kristallisation von der Diffusion und damit von der Viskosität des Glases abhängig. Temperaturen über T_g führen zur Keimbildung / Keimwachstum. Während des Kristallwachstums erfolgt die Diffusion von Eisen zum Keim. Das Glas verarmt um den Kristall an Eisen. Damit nimmt die Viskosität um den Kristall zu, wodurch der Wachstumsprozess verlangsamt wird.

Im Falle der Abkühlung befindet sich die Probe über einen längeren Zeitbereich bei niedrigerer Viskosität. Dadurch ist der durchschnittliche Diffusionskoeffizient größer. Bei dieser Versuchsdurchführung ist mit einer geringeren Keimanzahl und größeren Kristallen zu rechnen. Der nachgewiesene Anteil an Magnetit ist zum einen vom kristallinen Anteil und zum anderen von der Kristallitgröße abhängig. Beträgt die Kristallitgröße weniger als 50 - 20 nm, ist der Nachweis mittels XRD nicht mehr möglich. Das Material verhält sich röntgenamorph³⁰⁸. Des Weiteren können ein erhöhtes Untergrundrauschen sowie Peaküberlagerungen anderer kristalliner Phasen (z. B. Tridymit, Hämatit) die Magnetitreflexe maskieren. Dies ist insbesondere bei geringen Eisen-Konzentrationen zu berücksichtigen. Auf Grund des geringen kristallinen Anteils sollten die Daten zur Abschätzung von Tendenzen, nicht aber als Absolutwerte, interpretiert werden.

Zur Bestimmung der Orientierung magnetischer Kristallphasen, wurden Vibrating Sample Magnetometer (VSM)-Messungen parallel und senkrecht zur Magnetfeldrichtung (während der Wärmebehandlung) realisiert (Abb. 132). Magnetit bzw. Maghemit gehören zu den Werkstoffen mit Ferrimagnetismus. Im Vergleich zu paramagnetischen Stoffen richten sich die magnetischen Momente der Atome über größere Kristallbereiche (Begrenzung durch Domänenwände) zueinander aus³⁰².

Nachfolgend sind die Messergebnisse der VSM-Untersuchung graphisch dargestellt (Abb. 142).

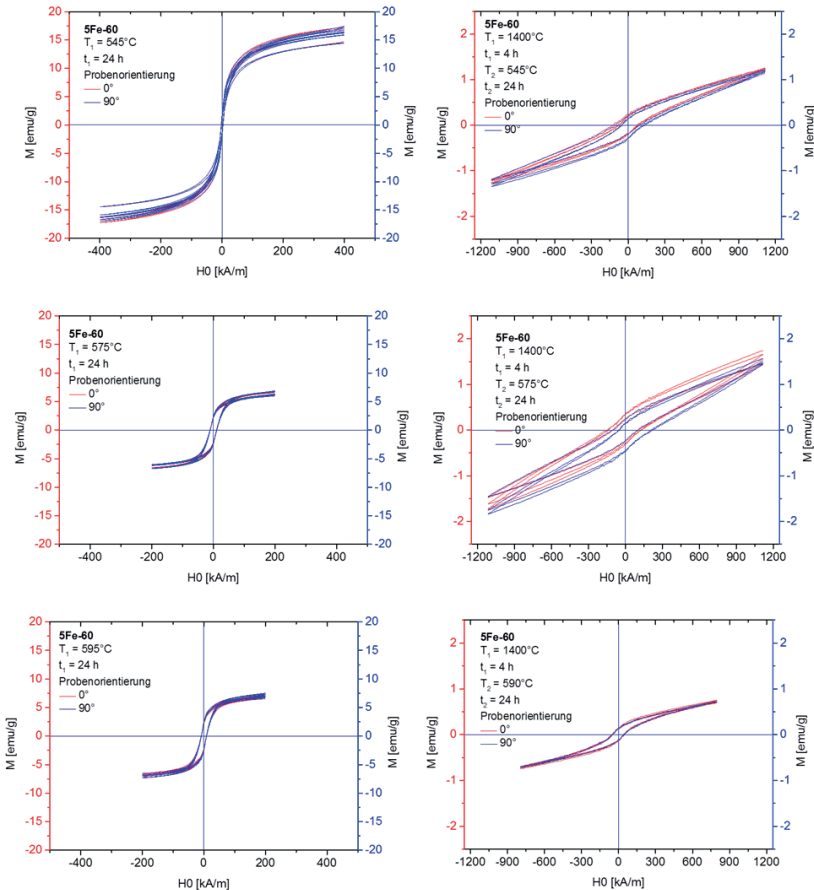


Abb. 142: Darstellung der VSM-Messungen (links- beginnend von RT zu Zieltemperatur (Aufheizung), rechts- beginnend von RT über 1400°C zu Zieltemperatur (Abkühlung)). Rote Kurve markiert ist die Messung der Proben mit Orientierung senkrecht und blau parallel zur ursprünglichen Magnetfeldrichtung während der Wärmebehandlung.

Die graphische Darstellung zeigt die Hysterese-Kurven des Glases 5-Fe60 nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen. Rot dargestellt sind die Proben mit Ausrichtung parallel zum Magnetfeld während der VSM-Messung. Die blaue Hysteresekurve entspricht einer Probenorientierung senkrecht zum

Magnetfeld. Es ist kein Unterschied der Hysteresekurve der Proben in Abhängigkeit von der Orientierungsrichtung beobachtbar. Jedoch unterscheiden sich die Hystereseformen in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung. Die linke Abbildung repräsentiert die Proben, welche auf die Temperaturen 545 °C (oben), 575 °C (Mitte) und 595 °C (unten) erwärmt und 24 h getempert wurden. Hierbei unterscheidet sich die bei 545 °C getemperte Probe deutlich von den anderen Proben. Die Koerzitivfeldstärke geht bei dieser Probe gegen null. Die Magnetisierung liegt geringfügig höher (ca. 15 – 20 emu/g) als bei den anderen Proben ($T \geq 575$ °C). Die rechte Abbildungsreihe zeigt die Proben, welche zunächst auf 1400 °C erwärmt und anschließend auf 545 °C, 575 °C und 590 °C abgekühlt und für 24 h getempert wurden. Diese Proben zeigen eine um eine Zehnerpotenz niedrigere Magnetisierung und um eine Zehnerpotenz größere Koerzitivfeldstärke als die aus der Aufheizreihe. Beim Vergleich der Proben untereinander ist auffällig, dass die Probe welche bei 590 °C getempert wurde, die geringste Koerzitivfeldstärke und Magnetisierung aufweist. Aus den Graphen werden die M_R und H_{0C} bestimmt. Durch lineare Regression wird die M_S ermittelt. Aus M_S , M_R und H_{0C} werden die magnetische Sättigungs- (B_S), die Remanenzflussdichte (B_R) sowie die Koerzitivfeldstärke (H_C) berechnet (Gl. (59) - (68)). Tab. 50 und Abb. 143 fassen die aus den Diagrammen gewonnen Daten sowie die berechneten Daten zusammen.

Der Eisengehalt des Ausgangsglases (5Fe-60) war bei allen Versuchsreihen identisch. Der Anteil an magnetischen Kristallen sowie dessen Kristallitgröße im Glas ist von der Wärmebehandlungsdauer abhängig. Die Sättigungsflussdichte ist ein Maß für den Anteil an magnetischen Kristallen im Werkstoff. Hämatit ist antiferromagnetisch und trägt somit nicht zur magnetischen Flussdichte bei. Unter der Voraussetzung, dass ausschließlich Magnetit und kein Maghemit gebildet wurde, kann aus der Sättigungsflussdichte (M_S (Magnetit-Vollmaterial) = 472 kA/m) auf den Gehalt an ferrimagnetischem Magnetit im Glas zurückgeschlossen werden. Die Koerzitivfeldstärke gibt einen Hinweis auf die Kristallgröße der magnetischen Kristalle. Hierbei ist zu erwähnen, dass Kristalle im Bereich < 128 nm (Magnetit) nur aus einer magnetischen Domäne bestehen³⁰⁹. Die Änderung der Magnetisierung wird hierbei nicht durch Verschiebungen der Domänenwände, sondern durch Spinumkehrungen hervorgerufen. Magnetitkristalle < 128 nm verhalten sich im Vergleich zum Vollmaterial wie Dauermagnete mit großen Koerzitivfeldstärken und modifizierten Suzeptibilitäten³⁰².

Tab. 50: Zusammenfassung der charakteristischen Fixpunkte der VSM-Untersuchungen

	$T_1 = 545\text{ °C}, t_1 = 24\text{ h}$		$T_1 = 575\text{ °C}, t_1 = 24\text{ h}$		$T_1 = 595\text{ °C}, t_1 = 24\text{ h}$	
Orientierung [°]	0	90	0	90	0	90
M_S [emu/g]	$16,2 \pm 0,9$	$16,3 \pm 0,8$	16 ± 1	$6,5 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,3$	$7,1 \pm 0,3$
M_R [emu/g]	$1,5 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,3$	$2 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,08$	$2,4 \pm 0,08$
H_{0C} [kA/m]	$2,6 \pm 0,4$	$2,6 \pm 0,4$	$13,6 \pm 0,2$	$10,8 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,2$
H^* [kA/m]	$16,6 \pm 0,85$	$15,47 \pm 0,93$	$7,24 \pm 0,17$	$7,17 \pm 0,26$	$6,85 \pm 0,35$	$6,96 \pm 0,36$
B_S [mT]	$3,27 \pm 0,75$	$3,27 \pm 0,73$	$3,08 \pm 0,75$	$1,32 \pm 0,29$	$1,41 \pm 0,31$	$1,43 \pm 0,31$
B_R [mT]	$0,28 \pm 0,11$	$0,28 \pm 0,11$	$0,37 \pm 0,09$	$0,43 \pm 0,10$	$0,43 \pm 0,10$	$0,45 \pm 0,10$
	$T_1 = 1400\text{ °C}, t_1 = 4\text{ h}$ $T_2 = 545\text{ °C}, t_2 = 24\text{ h}$		$T_1 = 1400\text{ °C}, t_1 = 4\text{ h}$ $T_2 = 575\text{ °C}, t_2 = 24\text{ h}$		$T_1 = 1400\text{ °C}, t_1 = 4\text{ h}$ $T_2 = 590\text{ °C}, t_2 = 24\text{ h}$	
Orientierung [°]	0°	90°	0°	90°	0°	90°
M_S [emu/g]	$1,2 \pm 0,03$	$1,3 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,01$
M_R [emu/g]	$0,2 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,06$	$0,3 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,01$
H_{0C} [kA/m]	86 ± 20	92 ± 36	120 ± 20	122 ± 73	48 ± 5	46 ± 6
H^* [kA/m]	$1,18 \pm 0,02$	$1,18 \pm 0,03$	$1,54 \pm 0,13$	$1,52 \pm 0,12$	$0,69 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,25$
B_S [mT]	$0,24 \pm 0,10$	$0,26 \pm 0,10$	$0,32 \pm 0,08$	$0,32 \pm 0,09$	$0,14 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,03$
B_R [mT]	$0,04 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$

Die untersuchten Proben weisen Koerzitivfeldstärken über 1 kA/m auf und gehören zu den Hartmagnetika (Dauermagnete). Demnach kann davon ausgegangen werden, dass überwiegend Magnetitkristalle < 128 nm vorliegen. Durch Verringerung der Kristallgröße unter 20 – 30 nm ist die Spin-Ummagnetisierungsenergie geringer als die thermische Energie bei Raumtemperatur. Die Koerzitivfeldstärke geht hierbei gegen 0. Die Magnetit-

kristalle besitzen superparamagnetische Eigenschaften. Unter Einwirkung eines elektrischen Feldes richten sich die Spins der < 30 nm Kristallite aus. Sobald dieses abgeschaltet wird, fluktuieren die Spins aufgrund der thermischen Energie (RT). Die Magnetisierung geht gegen 0.

Woltz³⁰² stellte bei seinen Untersuchungen zur Kristallisation von Magnetit in Calcium-Boratgläsern folgenden Zusammenhang fest: Zwischen 550 und 570 °C nimmt der Anteil an Magnetit mit steigender Temperatur und Zeit signifikant zu. Die Kristallitgröße nimmt nur geringfügig zu. Höhere Temperaturen führen zur Erhöhung der Kristallitgröße. Über 620 °C nimmt der Anteil an Magnetit ab. Die Ursache liegt hier in der Bildung von Hämatit begründet (Oxidation von Magnetit zu Hämatit). Die optimale Temperatur für eine mittlere Kristallitgröße und maximalen Magnetitanteil liegt laut Woltz³⁰² zwischen 570 – 580 °C.

Die Sättigungsflussdichte und die remanente Flussdichte der untersuchten Proben nimmt bei einer Wärmebehandlungstemperatur von $T = 575$ °C einen Maximalwert an und korreliert damit mit den Ergebnissen von Woltz³⁰². Temperaturen von 590 – 595 °C führen vermutlich zur teilweisen Oxidation des Magnetits zu Hämatit, wodurch B_s sinkt. Woltz konnte ebenfalls nachweisen, dass die Viskosität mit sinkendem Eisengehalt im Glas abnimmt. Die Verarmung des Glases an Fe (Bildung von Fe-haltigen Kristallen) führt zur lokalen Erhöhung der Oberflächenspannung und Viskosität. Ab einer Viskosität von $\geq 10^{13}$ dPas wächst der Kristall nicht mehr weiter. T_g des Glases 5Fe-60 liegt bei ca. 460 °C. Eine Wärmebehandlung im Bereich von 545 – 595 °C führt zu einer spinodalen Entmischung des Glases 5Fe-60. Hierbei zeigen die Untersuchungen, dass das Eisen überwiegend in der natriumboratreichen Phase eingelagert wird. Das Viskositätsverhalten der natriumboratreichen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt. Es kann davon ausgegangen werden, dass T_g unterhalb von 460 °C liegt und eine Viskosität von $\leq 10^{13}$ dPas während der Thermobehandlung nicht erreicht wird.

Ab 460 °C erfolgen die Kristallisation und das Kristallwachstum. Minimale Viskosität wird zwischen 545 °C ($\eta = 10^{10}$ dPas) und 595 °C ($\eta = 10^{8,8}$ dPas) erreicht. Im Falle der Abkühlung von 1400 °C auf die Zieltemperaturen wird die Viskosität von 10^2 dPas auf $10^{8,8}$ dPas bzw. 10^{10} dPas erhöht. Die Zeit bis die Wärmebehandlungstemperatur erreicht ist, beträgt im Falle der Aufheizung max. 27 min im Falle der Abkühlung bis zu ca. 2 h. Die Versuchsdurchführung der Aufheizung ist vergleichbar mit den Versuchen

von Woltz. Er generierte hierbei Magnetitkristallgrößen bis zu 30 nm. Durch die Abkühlung von 1400 °C abwärts werden vermutlich größere Kristalle gezüchtet. Aufgrund der höheren Temperaturen ist der Anteil an Magnetit im Vergleich zu Hämatit geringer als im Falle der Aufheizung. Dies erklärt die geringeren Werte von B_S und B_R im Versuch Abkühlung. Der größere H_C (Abb. 143) deutet daraufhin, dass in den Proben weiterhin Magnetit enthalten ist, dessen Kristallgröße signifikant größer ist, als bei der Aufheizung.

Ausschließlich im Falle der Probe 5Fe-60 ($T_1 = 575$ °C und $t_1 = 24$ h) wurden unterschiedliche Werte für B_S , B_R und H_C in Abhängigkeit von der Probenorientierung nachgewiesen. Dies deutet auf einen unterschiedlichen Anteil der Magnetitkristalle in Abhängigkeit vom Magnetfeld innerhalb der Probe hin. Demnach sollte parallel zum Magnetfeld eine größere Dichte an Magnetitkristallen vorliegen als senkrecht dazu.

Die REM-Abbildungen (s. Abb. 144 und Abb. 145) zeigen die Proben nach der Extraktion.

Der Vergleich der Proben zwischen den Versuchsreihen „Abkühlung“ und „Aufheizung“ zeigt, dass ausschließlich im Falle der Abkühlversuche signifikante, längliche Hohlräume nach der Extraktion entstanden sind. Diese sind auf die Bildung von Hämatit zurückzuführen. Des Weiteren treten sphärische Hohlräume auf. Diese entstehen durch die Auflösung der Magnetitkristalle während der Extraktion. Eine Orientierung bzw. orientierte Anhäufung der sphärischen oder nadelförmigen Hohlräume ist nicht beobachtbar. Dies korreliert mit den VSM-Ergebnissen.

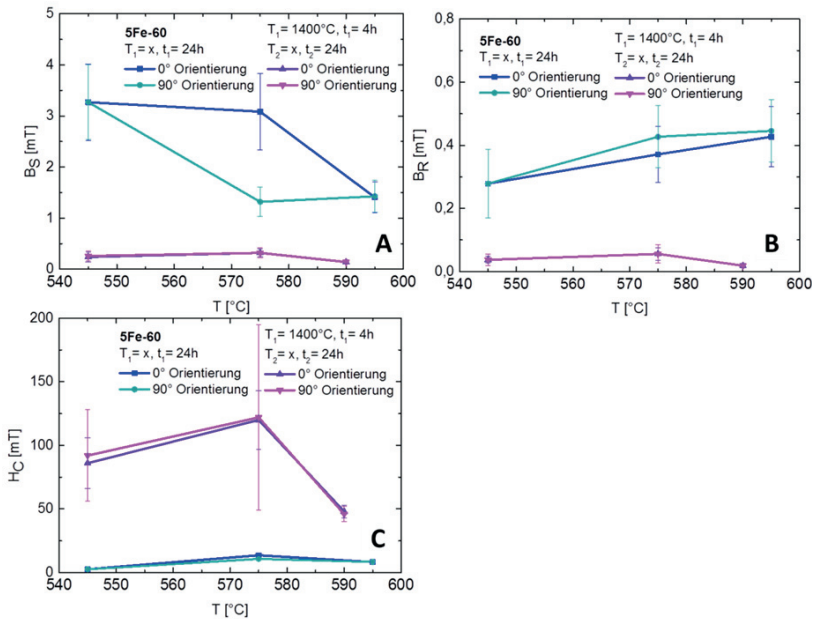


Abb. 143: Änderung der B_S (A), B_R (B) und H_C (C) in Abhängigkeit von der Thermobehandlung und Orientierung der Probe. Blau (dunkelblau: 0° Orientierung, hellblau: 90° Orientierung) dargestellt sind die Ergebnisse der Proben welche von RT aufgeheizt wurden, lila (90° Orientierung)/ pink: (0° Orientierung): abgebildet sind die von 1400 °C abgekühlten Proben. Die Orientierung bezieht sich auf die Orientierung der Probe bezogen zur Magnetfeldrichtung während der Wärmebehandlung.

Im Falle der Versuchsreihe Aufheizung werden keine zusätzlichen Hohlräume beobachtet. Die Hohlraumstruktur entspricht dem des Glases 60. Als eine Ursache wird vermutet, dass bei geringeren Temperaturen kleinere Kristallite gebildet werden. Diese werden wahrscheinlich vollständig von der Boratphase umschlossen. Woltz³⁰² erhielt bei den gewählten Temperaturen Kristallite im Bereich von 10–30 nm. Die Kristallgröße ist demnach signifikant kleiner als die durchschnittliche Nanometerporengröße des Glases. Nur wenn die Kristallite größer als die Bereiche der natriumboratreichen Primärphase sind, an den Grenzflächen wachsen, oder die SiO_2 -Phase durchdringen, erzeugen diese im REM dokumentierbare

Hohlräume. Dies ist ausschließlich im Falle der Versuche Abkühlung erfolgt. Wegen der Abwesenheit zusätzlicher Hohlräume kann eine Orientierung der bei 575 °C getemperten Proben (Versuch: Aufheizung) mittels REM nicht beobachtet werden.

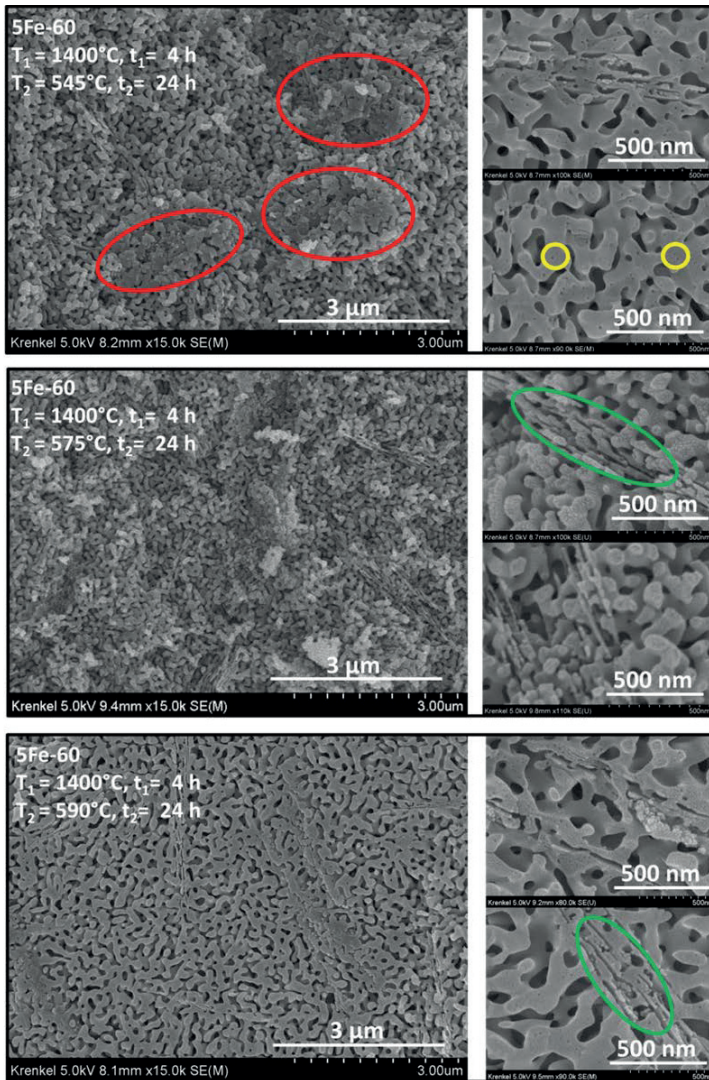


Abb. 144: REM-Aufnahmen der extrahierten 5Fe-60 Glasproben nach der Wärmebehandlung im Magnetfeld (Versuchsreihe: Abkühlung); rot markiert: inhomogene Bereiche, orange markiert: sphärische Hohlräume, grün markiert: längliche Hohlräume.

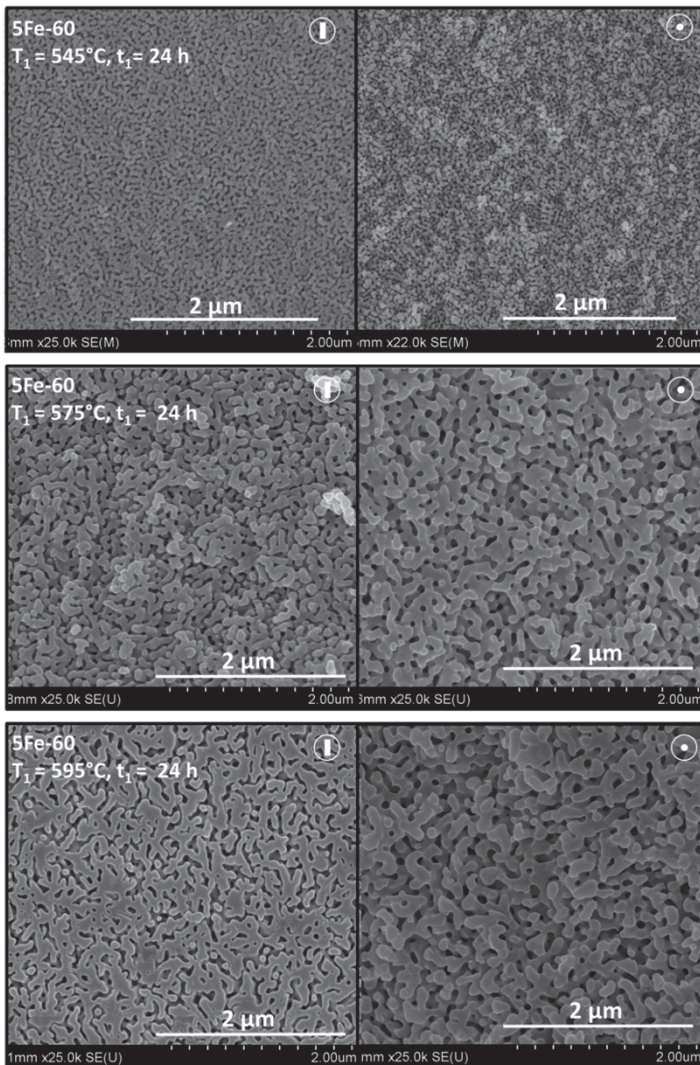


Abb. 145: REM-Aufnahmen der extrahierten 5Fe-60 Glasproben nach der Wärmebehandlung im Magnetfeld (Versuchsreihe: Aufheizung; Punkt: senkrecht; Strich: parallel zum Magnetfeld (Probe während der Wärmebehandlung))

D Untersuchung des Einflusses einer TEOS-Beschichtung auf die Oberflächenschicht poröser Gläser.

D.1 Herstellung von SiO₂-reichen Schichten über den Sol-Gel-Ansatz

Es wurde eine Lösung aus 5,2 g Tetraethylorthosilicat (TEOS), 10 g iso-Propanol, 1 g 1 M HNO₃ und 1 g dest. Wasser bei RT unter kontinuierlichem Rühren hergestellt. Die Tauchbeschichtung von Objektträgern (Menzel) mit dem Sol führt bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,8 mm/s zu 20 nm, 3 mm/s zu 120 nm und 6 mm/s zu 340 nm SiO₂-Schichtdicke. Unter der Voraussetzung, dass eine geschlossene, homogene Schicht gebildet wird, gilt ³¹⁰:

$$d_{\text{Schicht}} \sim \sqrt{\frac{\eta \cdot v_{\text{Zieh}}}{\rho}}. \quad (72)$$

Die Schichtdicke (d_{Schicht}) ist zum einen von der Viskosität (η) und Dichte des Sols (ρ , hier konstant) zum anderen von der Ziehgeschwindigkeit (v_{Zieh}) abhängig.

Vor der Beschichtung wurden die Stäbe der Gläser 70 und 60 (Halbzeug, $\emptyset = 3$ mm) mit Ethanol gereinigt. Die Tauchbeschichtung wurde vor dem Verziehen, vor der Temperung sowie nach der Extraktion angewendet. Die Parameter der Beschichtungsversuche sind der Tab. 51 zu entnehmen. Glas 60 Stäbe wurden bei 680 °C, Glas 70 Stäbe bei 740 °C mit $v_{\text{zu}} = 5$ mm/min, $v_{\text{ab}} = 50$ mm/min gezogen. Nachfolgend wurde Glas 60 bei 600 °C und Glas 70 bei 650 °C für je 8 h getempert und anschließend extrahiert (s. Kap. 3.2.1.2). Im Falle der Versuchsreihe „Beschichtung poröser Stäbe“ wurde die Probe zunächst in Ethanol getränkt. Nach dem darauffolgenden Prozessschritt und der Extraktion erfolgte die Untersuchung der Staboberfläche und des -querschnitts am REM (3.1.5.8).

Tab. 51: SiO₂-Beschichtungsparameter (grün: Oberflächen Versiegelung vor dem Verziehen, grau: Variation der SiO₂-Schichtdicke nach der Wärmebehandlung, blau: Variation der SiO₂-Schichtdicke auf porösen Stäben, braun: Einfluss der Verweilzeit auf die „Verschleißung“ oberflächennaher Poren durch Gelierung).

Beschichtungsschritt	Anzahl der Beschichtungen	Geschwindigkeit [mm/s]	Verweilzeit in der Lösung [min]
Vor dem Ziehprozess	1	6	1
Vor der Temperung	2	0,8	1
	1	4	1
	1	9	1
	1	6	1
Nach der Extraktion	1	3,2	1
	1	4,5	1
	1	6	1
	5	6	1
	1	6	3
	1	6	5
	1	6	15
	1	6	30
	1	6	60
	1	6	120
	1	6	240

D.2 Einfluss der TEOS-Beschichtung auf die Oberfläche poröser Gläser.

Der Einfluss der TEOS-Beschichtung auf die Außenoberfläche poröser Stäbe wird in Abhängigkeit von Herstellungsprozess hierarchisch poröser Multi-kapillaren betrachtet. Abb. 146 A zeigt einen zunächst mit TEOS beschichteten und anschließend verzogenen Stab. Die beschichteten Stäbe (Glas 60) sowie Rohre (Glas 70) weisen nach dem Verziehen eine Vielzahl von Rissen an der Oberfläche auf. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass die SiO₂-Schicht während der Wärmebehandlung reißt. Aufgrund der höheren Viskosität der SiO₂-Schicht im Vergleich zum Glas 60 bzw. 70 verformt sich die Schicht im Vergleich zu dem Glasstab kaum.

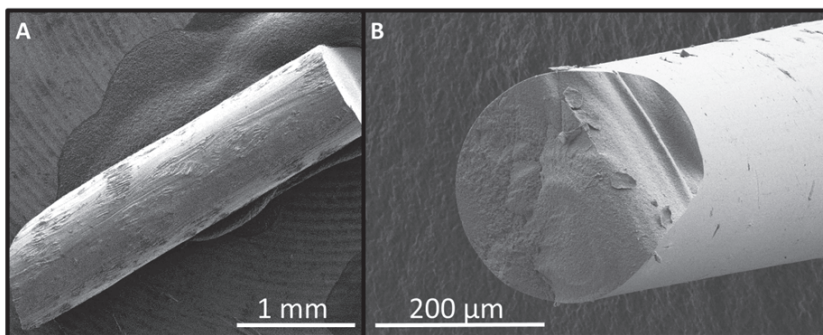


Abb. 146: REM-Übersichtsaufnahme eines mit TEOS beschichteten ($v_{\text{Zieh}} = 6 \text{ mm/min}$) und anschließend verzogenen Stabes aus Glas 60 (A, $v_{\text{zu}} = 5 \text{ mm/min}$, $v_{\text{ab}} = 50 \text{ mm/min}$), B stellt einen verzogenen Stab aus Glas 60 ohne Beschichtung dar ($v_{\text{zu}} = 2 \text{ mm/min}$, $v_{\text{ab}} = 700 \text{ mm/min}$).

Anschließend wurde die TEOS-Beschichtung nach dem Verziehen und vor der Extraktion durchgeführt. Die nachfolgenden REM-Aufnahmen zeigen ausgewählte Proben nach der Temperung und Extraktion (Abb. 147).

Oben dargestellt ist der Rohrquerschnitt, unten die Rohroberfläche. Alle Proben zeigen im Querschnitt eine offene Porenstruktur im gesamten Volumen. Die Extraktion der boratreichen Phase ist trotz SiO_2 Barrierschicht (blaue Markierung) vollständig. Sie beginnt an den äußeren Stabbruchkanten zwischen Fehlstellen der TEOS-Schicht (z. B. Risse). Die Oberflächen-aufnahmen der Proben B und C weisen „runde“, poröse Bereiche auf (gelbe Markierung). Um diese Bereiche sind keine Poren an der Oberfläche beobachtbar. Sie entstehen vermutlich durch die Bildung von Cristobalit während der Wärmebehandlung (s. Kap. 4.1.2). Während der sauren bzw. basischen Extraktion wird diese aus der Oberfläche entfernt. In Abb. 147 B₀, rote Markierung sind noch einige Cristobalit-Kristalle enthalten, welche nicht aus der Oberfläche herausgebrochen sind. Alle Proben zeigen poröse Cristobalit – „Abdrücke“.

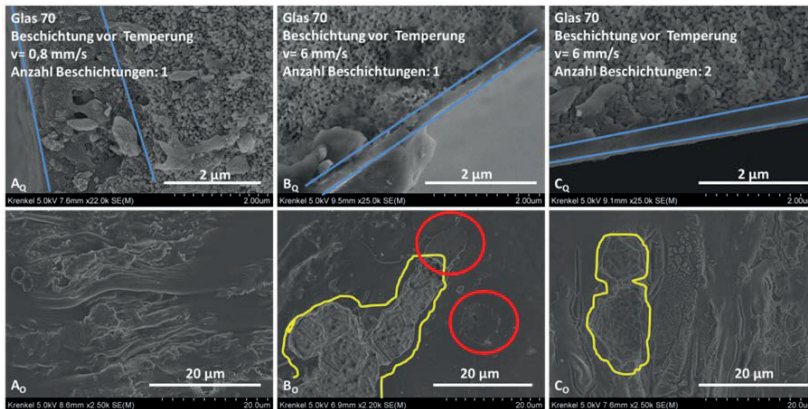


Abb. 147: Rasterelektronische Aufnahmen ausgewählter poröser Glas 70 Proben, welche nach dem Verziehen ($v_{zu} = 5$ mm/min, $v_{ab} = 50$ mm/min) mit TEOS beschichtet wurden (oben: Rohrquerschnitt (Q), unten: Rohroberfläche (O)); einmalige Beschichtung mit $v_{Zieh} = 0,8$ mm/min (A), einmalige Beschichtung mit $v_{Zieh} = 6$ mm/min (B), zweimalige Beschichtung mit $v_{Zieh} = 6$ mm/min (C).

Die Abb. 147 A_O weist eine inhomogene, „faltenreiche“ Oberfläche auf. Dieser Effekt wird bevorzugt bei Schichtdicken zwischen 3–5 μm beobachtet. Diese Oberflächen zeigen keine Poren und verringern die Versiegelungsgüte der Außenschicht nicht. Die Hauptursache für offenporige Oberflächen ist auf die Bildung von Cristobalit in der SiO₂-reichen Oberfläche zurückzuführen. Diese wird durch die TEOS-Beschichtung und Wärmebehandlung zur Entmischung des Glases begünstigt. Weitere Ursachen für unregelmäßige Schichtdicken sind: inhomogene Oberflächen (Variation in Textur und Zusammensetzung) und Verschmutzungen, die zu anderen Kontaktwinkeln zwischen Sol und Glas führen als auch eine Probenverkippen während der Beschichtung. Ungleichmäßige Schichtdicken zeigen ein unterschiedliches Trocknungs- und damit Schrumpfverhalten und neigen verstärkt zur Rissbildung.

Anschließend wurde die Oberfläche von verzogenen, porösen Proben mit TEOS beschichtet (Abb. 148).

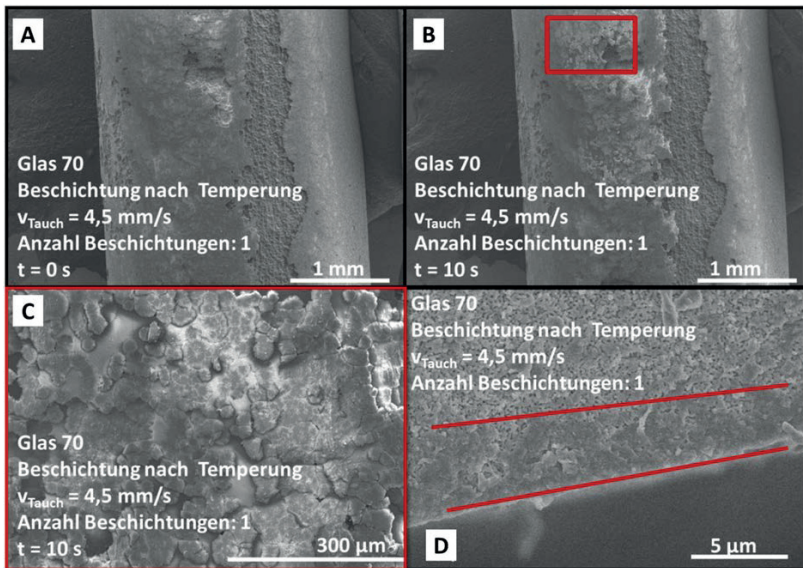


Abb. 148: Aufnahmen eines porösen Glas 70 Rohres nach der Beschichtung mit TEOS (Übersichtsaufnahme sofort nach der Strahlfokussierung (A), dieselbe Stelle nach einer Messzeit von 10 s (B), Vergrößerung des oben markierten roten Bereichs (C), Rohrquerschnitt mit rot markiertem inhomogenen Randbereich (D)). Die Schicht platzt während der Bestrahlung im REM ab.

Zur Vermeidung von der Rissbildung durch austretende Luft wurden die porösen Gläser zunächst mit dem Lösungsmittel gefüllt und anschließend beschichtet. Abb. 148 zeigt eine beschichtete poröse Probe. Durch die Elektronenbestrahlung während der REM-Untersuchung platzt die Schicht auf bzw. ab (s. Abb. 148 A und B). Die aufgebrochene Oberfläche ist reich an Cristobalit (Abb. 148 C). Hierbei kann nicht geklärt werden, ob auch die Cristobalitbildung erst während der Bestrahlung erfolgt oder vorhandene Kristalle durch die Bestrahlung aus der Oberfläche herausbrechen. Die Querschnittsaufnahme zeigt keine geschlossene Schicht, lediglich einen inhomogenen Bereich (Abb. 148 D).

Nachfolgend wurde die durchschnittliche SiO_2 -Schichtdicke anhand der Querschnittsaufnahmen bestimmt. Die gemittelten Werte inkl. Fehlerbalken sind in Abb. 149 in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit (v_{Zieh} , s. Abb. 149 A) und der Haltezeit (s. Abb. 149 B) wiedergegeben.

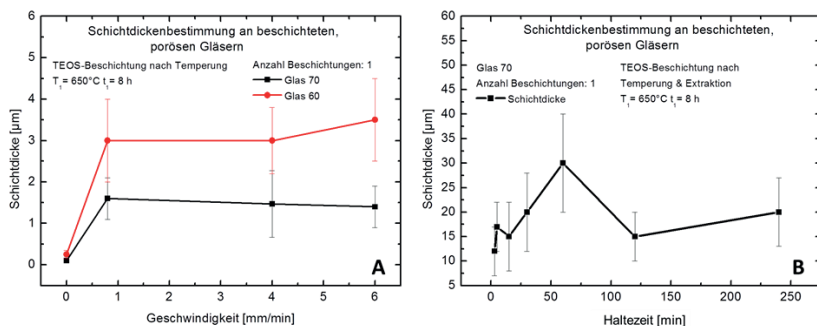


Abb. 149: Änderung der Schichtdicken der mit TEOS beschichteten, porösen Gläser in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit ($t = 30\text{ s}$ (A)) und der Haltezeit ($v_{\text{Zieh}} = 6\text{ mm/min}$ (B)).

Aufgrund Schichtabplatzung vor bzw. während der REM-Messung ist keine Abhängigkeit der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Tauchgeschwindigkeit erkennbar. Die Schichtdicke liegt für Glas 70 durchschnittlich um die $3\text{ }\mu\text{m}$ und für Glas 60 um die $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Glas 70 weist kleinere Poren auf als Glas 60. Die Schicht wird durch die Kondensation von TEOS zu SiO_2 in den Poren gebildet. Bei gleicher Haltezeit gilt, dass größere Poren das Eindringen von TEOS begünstigen, welches schon teilweise polymerisiert ist und beim Eindringen weiter polymerisiert. Im Vergleich zur Beschichtung von Glasplatten (bei gleichen Bedingungen), wurden deutlich dickere Schichten erhalten (vgl. Anhang D1, $d_{\text{Schicht}} < 340\text{ nm}$). Tendenziell wurde beobachtet, dass Schichten $> 1,5\text{ }\mu\text{m}$ zum Reißen neigen.

E Erste katalytische Aktivitätsstudien der Au-beschichteten Multikapillaren

E.1 Bestimmung des Abbaus von *p*-Nitrophenol zur Quantifizierung der katalytischen Aktivität Au-beschichteter Multikapillaren.

Die mit Gold beschichteten Kapillarbündel (Typ $I_{\text{gr}} 0$) wurden in einen PET-Schlauch eingebettet und die Enden an Ventilen angeschlossen. Die Kapillaren wurden am Fachgebiet Physikalische Chemie/Mikroreaktionstechnik untersucht. Dazu wurde der in Abb. 150 schematisch dargestellte Aufbau verwendet.

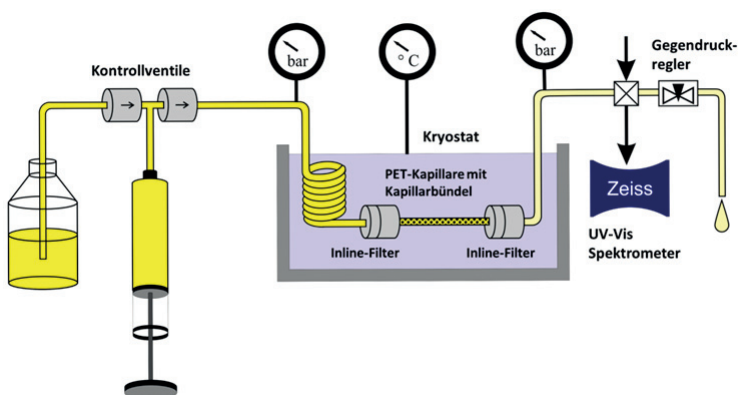


Abb. 150: Schematischer Aufbau der Messung der katalytischen Aktivität.

Die eingebetteten Kapillarbündel werden zwischen die Inline-Filter befestigt und in den Kryostat gelegt. Die Probe wurde auf die Prozesstemperatur ($T = 60\text{ °C} / 80\text{ °C} / 90\text{ °C}$) erwärmt. Mit definierten Flussraten ($Q = 12,5\text{ }\mu\text{l/min}$; $25\text{ }\mu\text{l/min}$; $37,5\text{ }\mu\text{l/min}$; $50\text{ }\mu\text{l/min}$; $75\text{ }\mu\text{l/min}$) wurde eine wässrige Lösung aus *p*-Nitrophenol ($c(\text{PNP}) = 0,1\text{ mmol/l}$) und Natriumborhydrid ($c(\text{NaBH}_4) = 0,33\text{ mmol/l}$) durch die Kapillare gepumpt. Nach der Behandlung wurde die Konzentration der Lösung mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert. Dazu wurde die Extinktion der Lösung bei 410 nm gemessen. Es wurde Langzeitmessungen (bis zu 12 Zyklen) durchgeführt. Des Weiteren wurde überprüft ob die katalytische Aktivität durch Spülschritte zwischen den Zyklen erhöht werden kann.

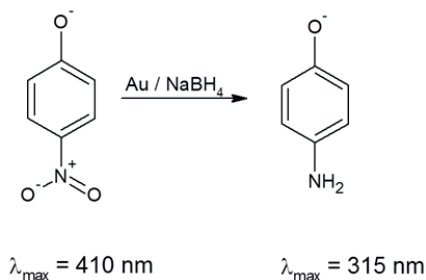


Abb. 151: Schematische Darstellung des Abbaus von *p*-Nitrophenols (PNP) zu *p*-Aminophenol (PAP).

Zur Quantifizierung von Katalysatoren wird häufig die Umsatzfrequenz („turnover frequency“, TOF)³¹¹ herangezogen.

$$TOF = \frac{\text{umgesetzte Ausgangssubstanz}}{\text{Stoffmenge an Katalysator} \cdot \text{Zeit}} \quad (73)$$

Unter der Annahme, dass *p*-Nitrophenol (PNP) vollständig in *p*-Aminophenol (PAP) umgesetzt wird, gelten die Gleichungen (74) - (76):

$$TOF = \frac{dn(PAP)}{dt} * \frac{1}{n(Au) * t} \quad (74)$$

$$TOF = \frac{d(c(PAP) * V)}{d\tau} * \frac{1}{n(Au)} \quad (75)$$

$$TOF = \frac{d(c_0(PNP) * (1 - \frac{c(PNP)}{c_0(PNP)}) * Q * \tau)}{d\tau} * \frac{1}{\omega_i * m_{Kap} * (\frac{1}{M(Au)})} \quad (76)$$

mit:

$n(PAP)$:	Stoffmenge PAP [mol]	V :	Volumen [μl]	ω_i :	Anteil an Au pro Kapillare [Gew-%]
$n(PNP)$:	Stoffmenge PNP [mol]	τ :	Verweilzeit im Reaktor [min]	m_{Kap} :	Masse der beschichteten Kapillare [g]
t :	Zeit [s]	$c_0(PNP)$:	Ausgangskonzentra- tion PNP [mol/l]	$M(Au)$:	Molare Masse Au [g/mol]
$n(Au)$:	Stoffmenge Au [mol]	$c(PNP)/PAP$:	Konzentration nach dem Reaktor an PNP/PAP [mol/l]	k :	Reaktionskonstante
$c(PAP)$:	Konzentration PAP [mol/l]	Q :	Flussrate [μl/min]		

Die Bestimmung der Reaktionskonstante erfolgte nach Gl. (77):

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k(T) * \tau \quad (77)$$

E.2 Katalytischen Aktivität von Au-beschichteten nanoporösen Multikapillaren.

Exemplarisch ist in Abb. 152 die Änderung der Extinktion von *p*-Nitrophenol und *p*-Aminophenol bei einer konstanten Temperatur ($T = 60^\circ\text{C}$) unter Variation der Flussrate in einer mit 1,15 Gew.-% Au beschichteten, porösen Multikapillare abgebildet.

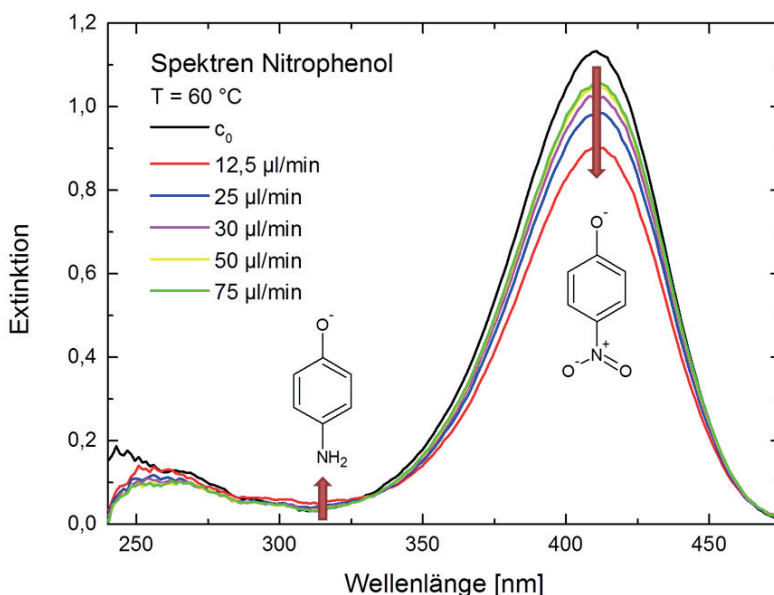


Abb. 152: Abbau von *p*-Nitrophenol in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit in einer mit Gold beschichteten ($c(\text{Au}) = 1,15 \text{ Gew.-%}$) Multikapillare. Aufgrund der größeren Intensitätsunterschiede wird zur Auswertung der Abbau von *p*-Nitrophenol ($\lambda = 410 \text{ nm}$) verfolgt.

Das Absorptionsmaximum bei 410 nm entspricht der Absorptionsbande des *p*-Nitrophenols. Mit zunehmender Flussrate nimmt die Extinktion ab. Allgemein gilt, dass je geringer die Flussrate und je höher die Katalysatormenge innerhalb der Glaskapillare, desto geringer ist die Extinktion. Der Anteil an Gold innerhalb der Kapillaren wurde am Zentrum für Glas und Umwelt bestimmt. Für alle nachfolgenden Angaben und Berechnungen wird die Annahme getroffen, dass der Katalysatorgehalt während der Reaktion konstant bleibt (keine Inaktivierung, Zugänglichkeit des *p*-Nitrophenols zu allen aktiven Zentren, kein Abbau / Abrieb des Katalysators).

Abb. 153 zeigt den Einfluss der Katalysatormasse auf die *p*-Nitrophenolkonzentration bei konstanter Temperatur.

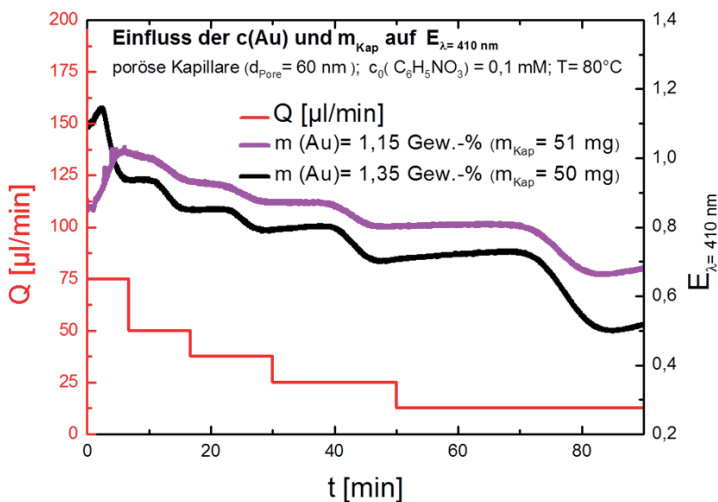


Abb. 153: Änderung der Extinktion (E) in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit (Q) und der Katalysatorkonzentration bei gleicher Temperatur und Kapillargeometrie und -porosität.

Je größer die Katalysatormenge, desto mehr *p*-Nitrophenol wird bei gleicher Flussrate abgebaut. Durch die Erhöhung der Katalysatormasse wird die Anzahl an aktiven Plätzen erhöht, dadurch steigt der Umsatz an *p*-Aminophenol, die Extinktion des *p*-Nitrophenols ($\lambda = 410 \text{ nm}$) sinkt.

Der vorliegende Versuchsaufbau ermöglicht eine kontinuierliche Reaktionsführung. Zur Vereinfachung soll angenommen werden, dass im gesamten Reaktionsraum Temperatur sowie Massestrom konstant sind. In Kap. 4.3.3 wird nachgewiesen, dass in allen Kapillarbündelgeometrien laminare Strömung auftritt. Darauf aufbauend wird das Modell eines idealen Strömungsrohrs ohne Rückvermischung angenommen. Für ein ideales Strömungsrohr gilt, dass die Konzentration der Lösung abhängig vom zurückgelegten Weg ist und sich die Stoffbilanz über das 2. Fick'sche Gesetz beschreiben lässt. Im Vergleich zum Strömungsrohr mit turbulenter Strömung liegt eine enge Verweilzeitverteilung vor. Die hydrodynamische Verweilzeit (τ) berechnet sich nach:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_0} \quad (78)$$

mit:

τ : Verweilzeit \dot{V}_0 : Volumenstrom
 V_R : Reaktorvolumen

Je geringer die Fließgeschwindigkeit \dot{V}_0 , desto größer ist die Verweilzeit. Nach dem Dispersionsmodell wird die Durchmischung mit dem Dispersionskoeffizienten beschrieben. Dieser liegt in der Größenordnung des Diffusionskoeffizienten und fasst die Einflüsse der Konvektion, Verweilzeitverteilung und der molekularen Diffusion zusammen. Bezogen auf die axiale Durchmischung gilt, dass mit zunehmender Verweilzeit der zurückgelegte Weg des Adsorptivs zunimmt und die Wahrscheinlichkeit der Adsorption am reaktiven Zentrum steigt. Aus den gemessenen Daten wird die Änderung des *p*-Nitrophenol-Gehalts in Abhängigkeit von der Verweilzeit (Berechnung nach Gl. (78)) berechnet (s. Abb. 154).

Mit zunehmender Verweilzeit nimmt die Konzentration an *p*-Nitrophenol ab. Nach 130 s wurde unter Verwendung einer mit 1,35 Gew.-% Au-beschichteten Glaskapillare 50 % des *p*-Nitrophenols abgebaut. Unter Vernachlässigung der Messpunkte bei einer Verweilzeit von 24 und 36 s ist die Änderung des PNP-Gehalts indirekt linear proportional zur Verweilzeit. Zur Beurteilung der katalytischen Aktivität wird die TOF (s. Gl. (76)) kalkuliert. Da die Berechnung der TOF nur im linearen Abbaubereich gültig ist, wurden die Werte bei 75 und 50 µl/min nicht berücksichtigt.

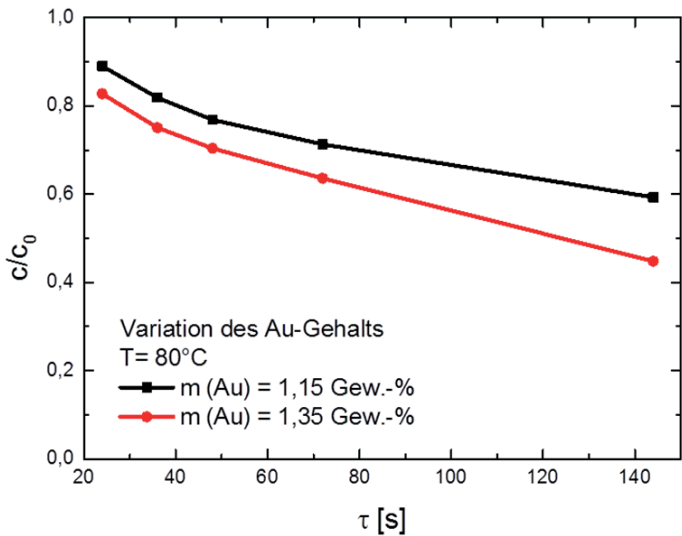


Abb. 154: Änderung des relativen *p*-Nitrophenolgehalts in Abhängigkeit von der Verweilzeit

Unter Verwendung von: $\omega_{Kap.1} = 0,0115$, $\omega_{Kap.2} = 0,0135$, $M(\text{Au}) = 196,97 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, mit $V(\text{Hohlraum des Bündels}) = 50,35 \mu\text{l}$ unter Berücksichtigung der unter Abb. 153 angegebenen Flussraten ergeben sich folgende Werte (s. Tab. 52):

Tab. 52: Zur Berechnung verwendete Werte und Ergebnisse der TOF-Berechnung.

	$Q \cdot 10^{-6}$ [l/min]	τ [min]	$n(\text{Au}) \cdot 10^{-6}$ [mol]	$n(\text{PAP}) \cdot 10^{-5}$ [mol]	$TOF \cdot 10^{-7}$ [s ⁻¹]
Kapillare 1	75	0,67	2,98	1,10	1,22
	50	1,01	2,98	1,81	
	37,5	1,68	2,98	2,32	
	25	2,01	2,98	2,87	
	12,5	4,03	2,98	4,07	
Kapillare 2	75	0,67	3,43	1,73	1,17
	50	1,01	3,43	2,50	
	37,5	1,68	3,43	2,96	
	25	2,01	3,43	3,64	
	12,5	4,03	3,43	5,52	

Die berechneten TOF liegen um die $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Handelsübliche Katalysatoren weisen einen TOF über $0,3 \text{ s}^{-1}$ auf. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Gold nicht vollständig als katalytisch aktives Zentrum zur Verfügung steht und ein großer Anteil der Lösung die aktiven Zentren nicht erreicht. Insbesondere, da in den Kapillaren keine turbulente Strömung auftritt und eine Vermischung in axialer Richtung nur geringfügig stattfindet, werden nur die aktiven Zentren an der Glasaußenwand aktiv genutzt. Dadurch ist es nicht möglich, auf die effektive Aktivität des Golds rückzuschließen. Es wurde jedoch gezeigt, dass die beschichteten Bündel eine geringfügige katalytische Aktivität besitzen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine Verringerung des Kapillardurchmessers und Erhöhung der Bündellänge turbulente Strömungen im Bündel induziert. Diese würden den Stoffaustausch zwischen Nanometer- und Kanalpore erhöhen und zu einer höheren Aktivität führen.

Nachfolgend wurde die katalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur an einer ausgewählten Kapillare untersucht (Abb. 155).

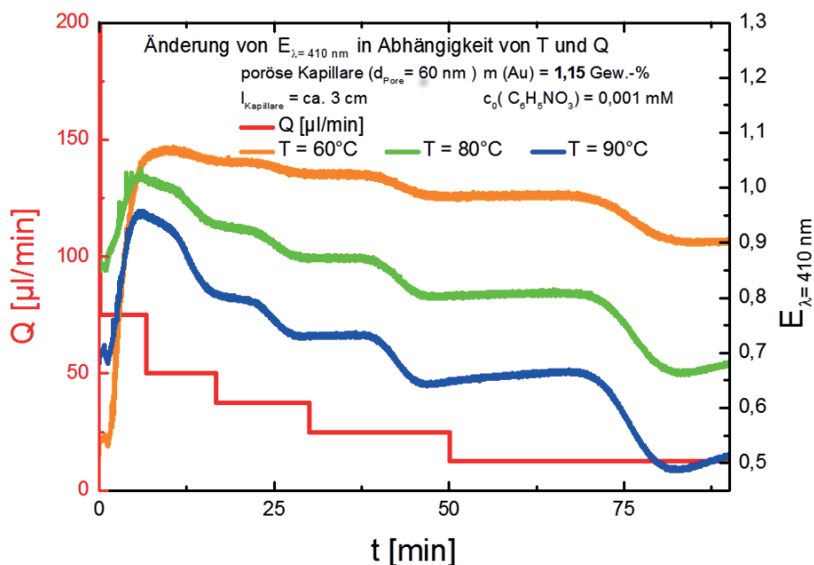


Abb. 155: Änderung der Extinktion von *p*-Nitrophenol ($\lambda = 410 \text{ nm}$) in Abhängigkeit von Temperatur und Fließgeschwindigkeit.

Nach jeder Messung wurde die Kapillare mit dest. Wasser gereinigt (150 mL/min, 10 min). Mit abnehmender Fließgeschwindigkeit und zunehmender Temperatur sinkt die Extinktion. Nach der Reinigung und Einstellung der Geschwindigkeit erfolgt zunächst eine Verringerung des Extinktionswertes. Diese ist auf die Adsorption des *p*-Nitrophenols auf die poröse Glaswand zurückzuführen. Nach Einstellung des Adsorptions-Gleichgewichts bleibt die Extinktion konstant. Die gemittelten Extinktions-Werte werden für die Darstellung des $\tau - \ln \frac{c}{c_0}$ - Diagramms genutzt (Abb. 156).

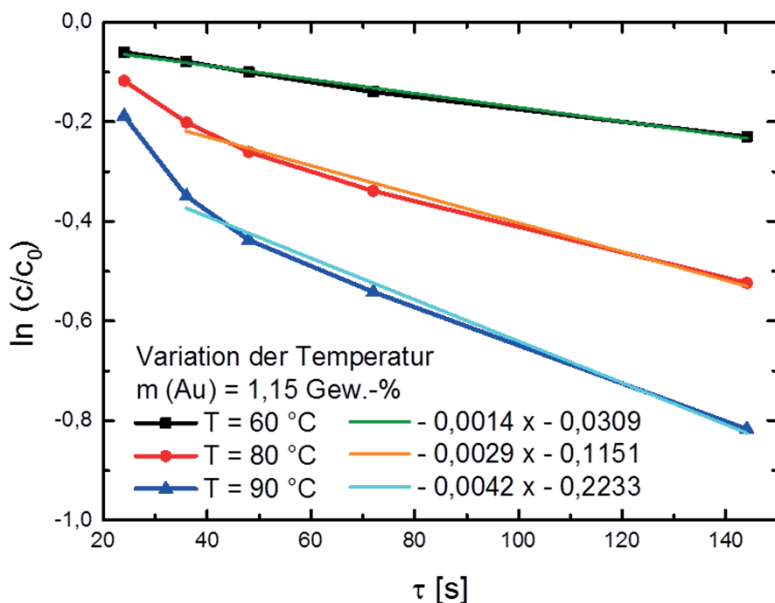


Abb. 156: Logarithmische Auftragung der Änderung der PNP-Konzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

Zur Bestimmung der Reaktionskonstante k werden die Messpunkte mittels linearer Regression angepasst und der Anstieg der Gleichung (Gl. (77) bestimmt. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wird $\ln(k)$ gegen $1/T$ aufgetragen (Abb. 157).

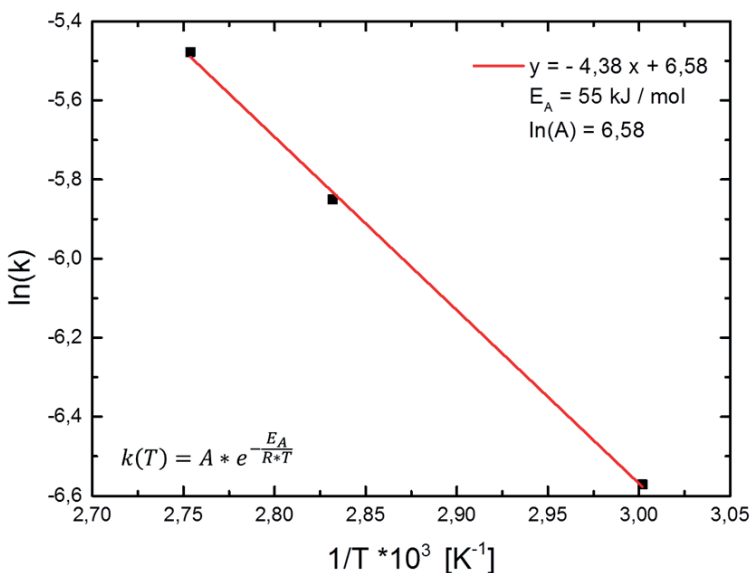


Abb. 157: Bestimmung der Aktivierungsenergie des katalytischen Abbaus von PNP.

Die unter Anwendung der Arrhenius-Gleichung ermittelte Aktivierungsenergie des *p*-Nitrophenol-Abbaus liegt bei ca. 55 kJ/mol. Aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten gibt dieser Wert nur einen Hinweis auf die Größenordnung. Die Aktivierungsenergie des Abbaus von *p*-Nitrophenol für andere Trägermaterialien und Au-Nanopartikel (AuNP) liegt im Bereich von 20,5 bis zu 55 kJ/mol (AuNP / Calciumalginat)³¹². Hierbei ist die Aktivierungsenergie stark vom Trägermaterial (Porengröße, Material) abhängig.

Erste Untersuchungen zu Alterung und Regenerierung des Katalysators sollen nachfolgend kurz dargestellt werden. Abb. 158 zeigt insgesamt 12 Zyklen, welche bei gleichen Bedingungen durchgeführt wurden.

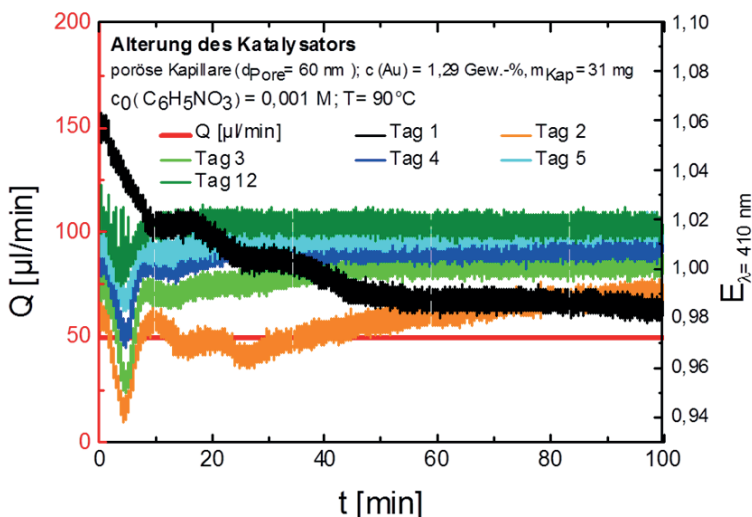


Abb. 158: Änderung der Extinktion bei konstanter Temperatur (90°C) und Flussrate ($50 \mu\text{l}/\text{min}$) in Abhängigkeit von der Zeit.

Nach jedem Zyklus wurde die Messung gestoppt und die Proben auf RT abgekühlt. Die Lösung blieb über Nacht im Reaktor. Während des ersten Zyklus (schwarze Kurve) erfolgt nach ca. 50 min die Gleichgewichtseinstellung ($I/I_0 = 0,98$). Nach dem ersten Zyklus wird ein c/c_0 von ca. 0,87 erhalten. Während des zweiten Zyklus erfolgt zunächst eine Extinktionsverringerng auf 0,935 mit anschließendem –anstieg. Hierbei treten zwei weitere lokale Minima nach ($t = 15$ und 27 min) auf. Am Ende des Zyklus wird eine Extinktion von 0,99 erreicht ($c/c_0 = 0,87$). Der beschriebene Extinktionsverlauf ist repräsentativ für die Zyklen 2 - 7. Mit zunehmender Zyklus-Anzahl nehmen die Extinktionswerte zu. Ab dem siebten Zyklus ist ausschließlich das Hauptminimum erkennbar. Ab dem siebten Tag wird am Ende des Zyklus ein I/I_0 von 1,02 erhalten ($c/c_0 = 0,9$).

Der Extinktionsverlust resultiert aus der Adsorption von *p*-Nitrophenol an der Glaswand und der katalytischen Umsetzung von *p*-Nitrophenol zu *p*-Aminophenol. Das Einstellen der Gleichgewichte ist von der Temperatur und der Flussrate abhängig. Nach der Abschaltung der Messung nach 100 min verbleibt die Lösung im Reaktor und kühlt langsam ab. Während der Abkühlung auf RT, der Lagerung über Nacht und der erneuten Aufheizung auf

90 °C erfolgt die katalytische Zersetzung von *p*-Nitrophenol in der Lösung und an der Probenoberfläche. Diese führt zur Verringerung der Extinktion zu Beginn der Zyklen. Durch Spülung mit neuer PNP-Lösung wird die Glasoberfläche erneut mit PNP beladen. Die Extinktion steigt in Abhängigkeit vom sich einzustellenden Gleichgewicht an. Die nachfolgenden lokalen Extinktionsminima resultieren vermutlich aus dem diffusionslimitierten Lösungsmittelaustausch der „abgebauten *p*-Nitrophenol-Lösung“ aus der porösen Glaswand und der PNP-Lösung aus den Rohrvolumen sowie dem neu einzustellenden Adsorbat-Adsorptiv-Gleichgewichts.

Die Verringerung der Extinktion mit zunehmender Zyklenzahl deutet auf eine Katalysatordeaktivierung hin. Mögliche Ursachen für Deaktivierungen sind z. B.: Phasenänderung, Porenverstopfungen, Auflösung / Ablösung reaktiver Zentren. Es wird eine „finale“ Abbaurate von ca. 10 % nachgewiesen. Eine weitere Verringerung der katalytischen Aktivität nach dem 7ten Zyklus wurde nicht beobachtet. Die Ursache für den Aktivitätsverlust konnte zum jetzigen Zeitpunkt nicht genauer bestimmt werden.

Eine Möglichkeit die Aktivität erneut zu erhöhen ist, die Zugänglichkeit zu den aktiven Plätzen zu erhöhen. Dazu wurden die Kapillaren nach der Benutzung mit destilliertem Wasser und anschließend mit *p*-Nitrophenol gespült, bevor die Messung gestartet wurde. Nachfolgend dargestellt (Abb. 159) ist die Änderung der Aktivität der Probe ($m(\text{Au}) = 1,29 \text{ Gew.}\%$) vor (schwarz) und nach der Langzeitaktivitätsmessung inkl. Spülung mit dest. Wasser für 15 min (pink) und nach einer Spüldauer von 30 min (blau)).

Mit steigender Flussrate nimmt die Extinktion aller Proben ab. Bei gleicher Flussrate sollte die Extinktion einen konstanten Wert annehmen. Im Falle der Nullprobe (Abb. 159 schwarz) wird ein Anstieg der Extinktion bei gleicher Flussrate und fortschreitender Zeit beobachtet. Die Gleichgewichtsbedingungen sind noch nicht erreicht. Die schwarz gestrichelte Linie stellt die in Abb. 158 bestimmte Extinktion nach 12 Zyklen dar (Bedingungen: 90°C, 50 $\mu\text{l}/\text{min}$). Die Probe wird anschließend für 15 min mit dest. Wasser gespült und erneut vermessen (Abb. 159 pink). Im Vergleich zur Nullprobe werden höhere Extinktionen gemessen. Bei einer Flussrate von 50 $\mu\text{l}/\text{min}$ werden vergleichbare Werte wie nach den 12 Zyklen erreicht. Anschließend wurde die Probe erneut mit destilliertem Wasser für 30 min gespült. Bei dieser Probe ist das lokale Minimum stärker ausgeprägt. Die Extinktionswerte liegen unterhalb der für 15 min gespülten Probe und oberhalb der Nullprobe.

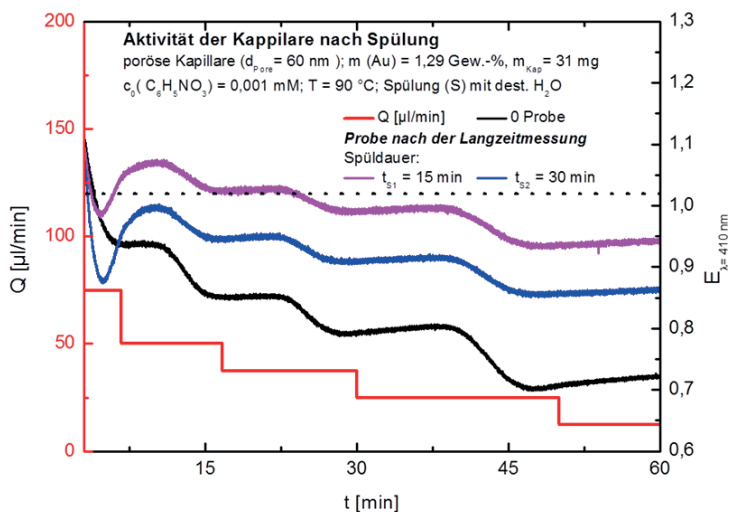


Abb. 159: Änderung der Extinktion bei 90 °C in Abhängigkeit von der Flussrate (rot) und der Spüldauer mit dest. Wasser (150 µl/min); schwarz: Nullprobe; pink: Kapillare nach Langzeituntersuchungen und anschließender Spülung mit dest. Wasser für 15 min; blau: Kapillare gespült mit dest. Wasser für 30 min; schwarz-gepunktet: Extinktion der Kapillare während der Langzeitmessung zwischen 7 – 12 Tagen nach der Gleichgewichtseinstellung.

Durch die Spülung mit Wasser für 15 min wird zunächst die Oberfläche der Rohre und Zwickel freigespült. Die reaktiven Zentren bzw. Adsorptionsplätze werden während des Spülens mit *p*-Nitrophenol (150 µl/min, ca. 1 min) belegt und tragen nicht zur Verbesserung der Aktivität bei (erstes lokales Minimum). Durch eine Spüldauer von 30 min werden zusätzlich die Poreninnenräume gespült. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Langzeitaktivitätsmessung, bei der das dritte lokale Minimum nach ca. 30 min auftritt. Durch die Freilegung der inneren Poren und aktiven Zentren kann der c/c_0 -Wert von 0,82 auf 0,76 ($T = 90\text{ °C}$ und $12,5\text{ µl/min}$) verringert werden. Ob die Aktivitätserhöhung überwiegend aus der Freilegung aktiver Zentren oder aus freien Adsorptionszentren an der Glasoberfläche resultiert, kann auf diese Weise nicht geklärt werden.

F Entwicklung von 3D-Glasformkörpern mit hierarchischen Porensystem unter Verwendung eines YAG-Lasers

F.1 Herstellung der sLS- Glasformkörper unter Verwendung eines YAG-Lasers.

Zur Herstellung von 3D-Glasformkörpern wurde der YAG-Faserlaser (IPG YLP V1-100-20-20) der Fa. IPG-Laser GmbH, welcher in x-y-Richtung beweglich ist, verwendet. Zur Sinterung mittels YAG-Laser wird der absenkbare Tisch (Eigenbau TU Ilmenau) justiert und in Nullstellung gebracht. Ein Objektträgerglas mit Kantenlänge von 15 mm wird mit doppelseitigem Klebeband auf den Tisch fixiert. Der Fokus des YAG-Lasers wird auf die Oberfläche des Objektträgers eingestellt. Die Abb. 160 zeigt die gemessene Laserleistung im Fokuspunkt in Abhängigkeit von der relativen Laserleistung.

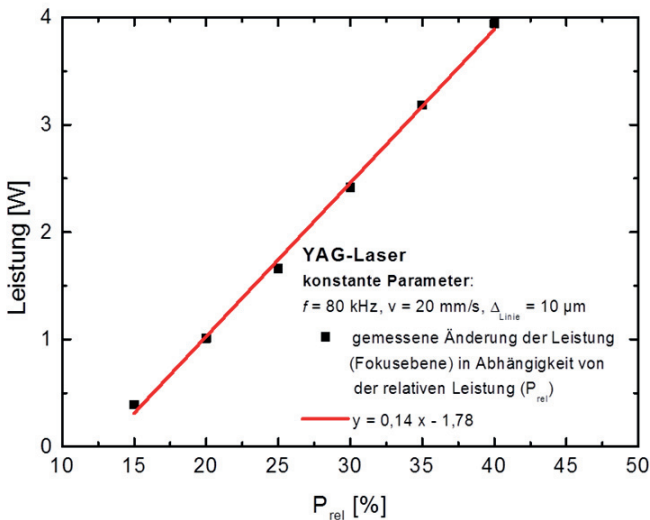


Abb. 160: Bestimmung der gemessenen YAG-Laserleistung an der Probenoberfläche (Fokusebene).

Anschließend wird eine Fläche von 100 mm^2 mit einer Keramikschrift bedruckt. Weitere Informationen zur Aufbringung der Keramikschrift können bei der Fa. Boraident GmbH erfragt werden (vgl. Abb. 161).

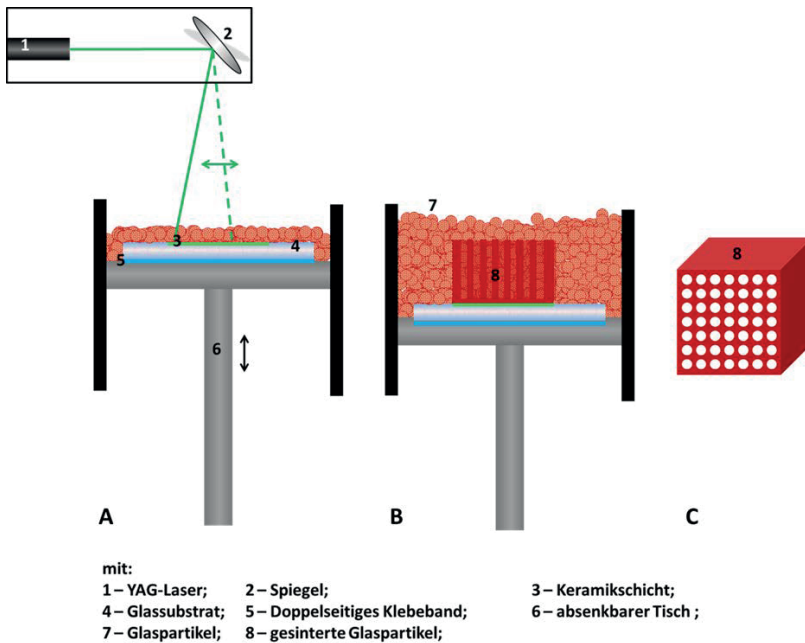


Abb. 161; Schematischer Aufbau des selektiven Lasersinterns mit dem YAG-Laser (Materialauftragung und Positionierung des Lasers (A), partieller Glasmonolith im Pulverbett (B), Glasmonolith mit anisotropen Luftporen (C)).

Die Keramikschicht dient als Haftvermittler zwischen Glaspulver und Objektträgersubstrat. Die Einkopplung der Strahlung ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$) wird über zusätzliche Absorptionszentren (z. B. Eisenionen) realisiert. Der Suspensionsauftrag unter Verwendung des Glases 5Fe-60 erfolgte komplementär zu der Arbeit mit dem CO_2 -Laser. Nach der Auftragung der Suspension auf das Keramik-Glas-Substrat wurde die Schicht mit einem Föhn getrocknet und mit dem YAG-Lasers versintert. Nach Erreichen einer Schichthöhe von ca. $100 \mu\text{m}$ wurde der Tisch um weitere $100 \mu\text{m}$ abgesenkt. Dieser Prozess wurde so lange wiederholt bis die Zielhöhe erreicht wurde, oder die Schicht riss.

Folgende Prozessparameter (Frequenz 80 kHz) wurden variiert.

- Vorschubgeschwindigkeit: 0,1 – 250 mm/s
- Leistung: 30 – 90 %

- Linienabstand: 10 – 100 μm
- Partikelgröße: < 32, < 63, 32 – 63 μm

Die Schichten wurden mittels Lichtmikroskopie auf ihre Homogenität hin untersucht. Nach Bestimmung der optimalen Prozessparameter erfolgte die Herstellung von Monolithen. Diese wurden anschließend getempert (550 °C, 24 h) und extrahiert.

F.2 Charakterisierung der 3D-Glasformkörper (YAG-sLS-Verfahren).

Die Verwendung des YAG-Lasers ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) ermöglicht, bedingt durch die kleinere Wellenlänge, die Herstellung von Strukturen mit einer Auflösung von $\frac{1}{10}$ der CO_2 -Strukturen. Die Einkopplung der Strahlung erfolgt hierbei nicht über Schwingung der Si-O-Bindung sondern mittels Metallionen im Glas ²¹⁷. Für die sLS-Versuche wurde das Glas 5-Fe60 verwendet. Die Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} Ionen im Glas wechselwirken mit der YAG-Laserstrahlung und ermöglichen die lokale Erwärmung des Glases.

Für die Versuche wurden drei Partikelfractionen des Glases 5Fe-60 eingesetzt (Abb. 162).

Tab. 53 fasst die charakteristischen Partikelkenndaten zusammen. Die Berechnung der Partikelspanne erfolgte nach Gl. (48).

Tab. 53: Charakterisierungsdaten zu den Partikelfractionen des Glases 5-Fe60.

Partikelfraction [μm]	d_{90} [μm]	d_{50} [μm]	d_{10} [μm]	Spanne
< 32	24	12	2	1,8
< 63	48	18	2	2,6
32 - 63	60	27	3	2,1

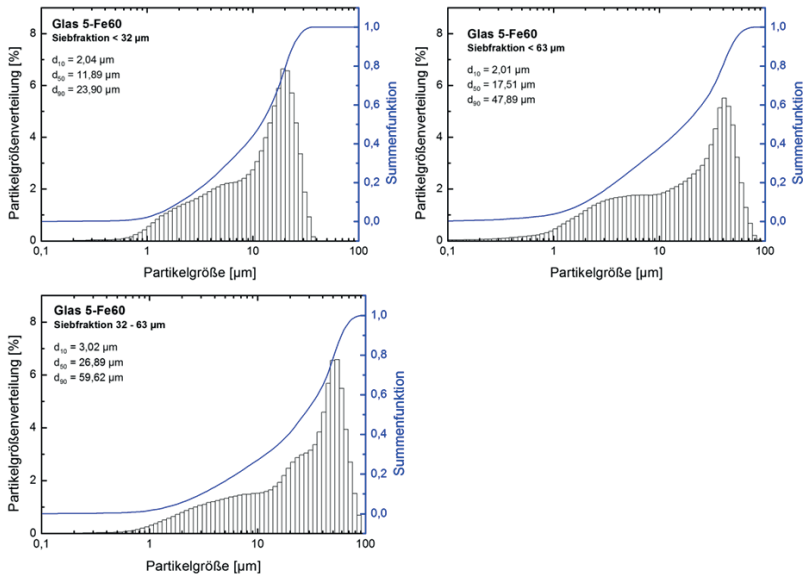


Abb. 162: Partikelgrößenverteilung der Partikelfractionen < 32 µm, < 63 µm und 32 – 63 µm des Glases 5-Fe60.

Während der Mahlung entstehen Agglomerate, welche bei der Siebung nicht getrennt werden. In diesen Agglomeraten können auch kleinere Partikel enthalten sein. Dadurch weist die Fraktion 32 – 63 µm ebenfalls Partikelgrößen < 32 µm auf. Den kleinsten mittleren Partikeldurchmesser besitzt die Fraktion < 32 µm gefolgt von < 63 µm und 32 – 63 µm. Diese Partikelfraktion (< 32 µm) zeigt auch die geringste Spanne von 1,8. Die größte Spanne betrug 2,6 (Fraktion < 63 µm). Größere Spannen ermöglichen eine dichtere Packung des Pulverbetts.

Da dacon eine größere Menge zur Verfügung stand, wurden die Sinterversuche zur Bestimmung des Prozessfensters zunächst mit Partikeln < 32 µm durchgeführt. Zunächst erfolgte die Eingrenzung des zu nutzenden Laserleistungsbereichs unter Berücksichtigung der Lasergeschwindigkeit. Abb. 163 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen des einmal lasergesinterten Glaspulvers.

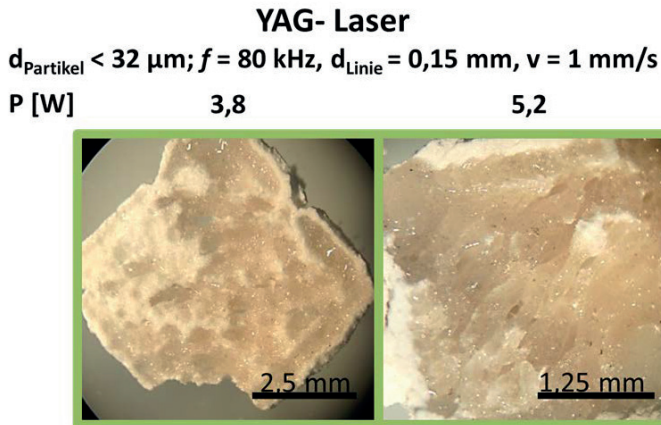


Abb. 163: Lichtmikroskopische Aufnahmen der lasergesinterter Membranen (beste Ergebnisse) unter Nutzung des YAG-Lasers mit $P = 3,8 \text{ W}$ (links) und $P = 5,2 \text{ W}$ (rechts).

Einige Proben zeigen lokal begrenzte, gesinterte Bereiche. Die Energieeinkopplung erfolgt überwiegend durch die Fe-Ionen im Glas. Ausgehend von den Fe-reichen Bereichen erfolgt die Erwärmung des Glases. Je mehr Eisen im Glas, desto größer ist der Energieeintrag. Inhomogene Fe-Verteilungen im Glas führen zu einer ungleichmäßigen Erwärmung innerhalb der Pulverprobe. Weiterhin ist auffällig, dass in den Randbereichen stärker versinterte Bereiche auftreten (Abb. 163). Dies wurde zum Vergleich auch an alternativen Gläsern (z. B. Grünglas) beobachtet und ist auf den Lasersinterprozess und nicht auf die Glaszusammensetzung zurückzuführen. Durch Geschwindigkeiten $> 5 \text{ mm/s}$ in Kombination mit Leistungen $< 5,2 \text{ W}$ findet keine ausreichende Partikelsinterung statt. Durch eine zu hohe Leistung ($P > 5,2 \text{ W}$) werden die Partikel aufgeschmolzen und agglomerieren, so dass sich Lücken bilden. Die Schichten sind einige mm dick. Dies wird mit der Aufschmelzung von mehreren Partikellagen pro Schicht erklärt. Die besten Ergebnisse wurden mit Laserleistungen zwischen $3,8$ und $5,2 \text{ W}$ bei $v = 1 \text{ mm/s}$ erzielt.

Basierend auf den Ergebnissen wurde eine mittlere Laserleistung von $4,5 \text{ W}$ für die weitere Anpassung der Lasergeschwindigkeit ausgewählt. Vortests zeigten, dass die Bestrahlung des Glassubstrats inkl. „Keramikschicht“ mit

dem YAG-Laser, innerhalb des gewählten Parametersatzes, zu keinen mikroskopisch sichtbaren Veränderungen führt.

Geschwindigkeit zwischen 1–10 mm/s führen zur Ausbildung von Tropfenstrukturen bzw. mechanisch schwache Bereiche („wollartigen“ Strukturen). Es sind keine Partikel sichtbar. Der Energieeintrag ist zu groß. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass die „langsamen“ Geschwindigkeiten zu einem höheren Energieeintrag ins Glas führen, bei welchen die Glaspartikel:

- a) aufschmelzen und sich gleichzeitig Teilchen ablösen
- b) oder in die Gasphase übergehen („Glasplasma“).

Anschließend kühlt das Glas ab und bildet die beschriebene Morphologie. Lediglich bei einer Geschwindigkeit von 20 mm/s sind Glasrückstände eindeutig erkennbar. Dies steht im Widerspruch zu den ersten Ergebnissen aus Abb. 163. In Abb. 163 wurde ein Pulverbett eingesetzt. Die beobachteten Schichtdicken liegen im mm-Bereich. Es wird davon ausgegangen, dass es hierbei ebenfalls zur Verdampfung der ersten Partikellage kommt. Die Partikelschichten, welche außerhalb des Fokuspunktes (geringe Energiedichte) liegen, schmelzen auf bzw. versintern. Damit die Glaszusammensetzung während des Prozesses unverändert bleibt, wurden die Versuche bei geringeren Laserleistungen wiederholt.

Unter Verwendung einer Geschwindigkeit von 20 mm/s wurde die Laserleistung zwischen 0,38 bis 3,94 W variiert. Unter 1,67 W zeigen die Partikel keine ausreichende Versinterung und sind durch leichte mechanische Beanspruchung voneinander trennbar. Zwischen 1,67 W und 2,42 W wurde die Bildung mechanisch stabiler Sinterschichten beobachtet. Über 2,42 W erfolgt ein zunehmendes Aufschmelzen bzw. Verdampfen des Glases.

Für die nachfolgenden Versuche (Abb. 164) wurde die Laserleistung auf 1,67 W festgelegt und die Geschwindigkeit variiert. Geschwindigkeiten > 30 mm/s erzeugen ungenügend versinterte Partikelschichten (blau). Der Energieeintrag ins Material ist zu gering^{223,233}. Unter 10 mm/s erfolgt das Aufschmelzen der Partikel, wodurch Agglomerate ausgebildet werden (Tropfenbildung)²¹⁹ (gelbe / orangene Markierung). Bei 0,1 und 1 mm/s wird auch die Verdampfung und anschließende Rekondensation der Partikel beobachtet (rote Markierung). Letzteres führt zur Ausbildung einer „wollartigen“ Morphologie

YAG- Laser

$d_{\text{Partikel}} < 32 \mu\text{m}$; $f = 80 \text{ kHz}$, $d_{\text{Linie}} = 0,15 \text{ mm}$; $E = 1,67 \text{ W}$

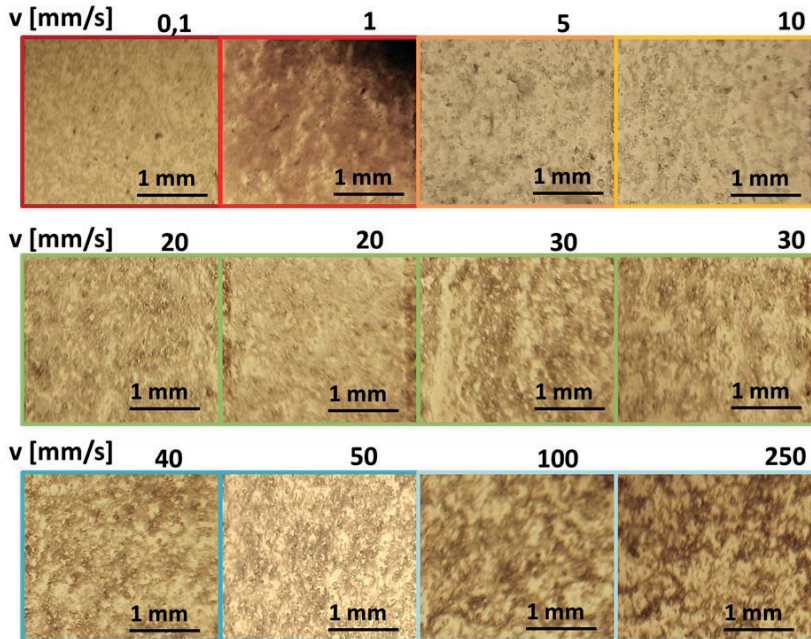


Abb. 164: Lichtmikroskopische Aufnahmen zum Einfluss Vorschubgeschwindigkeit auf die Versinterung der Partikel inkl. Markierung zu nicht (blau) bzw. gut versinterten (grün), verschmolzenen (gelb-orange) und verdampften (rot) Partikeln. Die im Durchlichtmikroskop aufgenommenen Bilder geben nicht ganz den optischen Eindruck wieder.

Es folgen Versuche zur Variation des Linienabstands von 0,1 – 0,01 mm (Abb. 165).

YAG- Laser

$$d_{\text{Partikel}} < 32 \mu\text{m}; f = 80 \text{ kHz}; v = 20 \text{ mm/s}; E = 1,67 \text{ W}$$

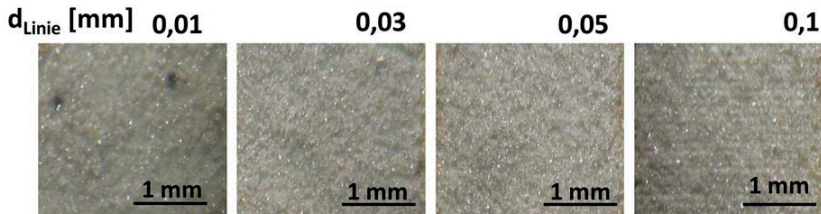


Abb. 165: Lichtmikroskopische Auflicht-Aufnahmen zum Einfluss des Linienabstands auf die Partikelsinterung unter Verwendung des YAG-Lasers.

Lediglich die Probe, welche mit einem Linienabstand von 0,1 mm hergestellt wurde, zeigt deutliche „Sinterlinien“. Bei allen anderen Proben ist die Überlappung der Wechselwirkungszone größer als der Linienabstand. Die einmal gesinterten Schichten zeigen keine mechanischen Stabilitätsunterschiede. Lediglich auf der Probe mit einem Linienabstand von 0,01 mm sind dunkel erscheinende Bereiche zu erkennen. Diese können auf lokal stärker aufgeschmolzene oder versinterte Bereiche hindeuten, bedingt durch Inhomogenität sowie stärker aufgeschmolzene Bereiche. Der Linienabstand bestimmt den Anteil der Linienüberlagerung. Die mehrfach gesinterten Bereiche zeigen einen erhöhten Schmelzanteil²¹⁹.

Der Schmelzanteil nimmt demnach mit verringertem Linienabstand zu. Es sei erwähnt, dass die Wärmeausbreitung zwischen den Pulverbettpartikeln und den aufgeschmolzenen bzw. versinterten Partikeln unterschiedlich ist. Je stärker die Partikel miteinander verschmolzen sind, desto schneller erfolgt der Wärmeübertrag aufgrund der Verringerung der Grenzflächen sowie Lufteinschlüsse, welche isolierend wirken. Die Spotgröße eines YAG-Lasers liegt unter 100 μm [60 – 80 μm]. Durch einen Linienabstand von 0,05 mm liegt der Überlagerungsbereich unter 50 %. Ein Linienabstand von 0,03 mm führt zu einen Überlagerungsanteil von über 50 % (Annahme Spotgröße = 80 μm). Laut Goodridge et al. wird ein ideales Sinterverhältnis mit einem Überlagerungsbereich von 50 % erreicht²²¹.

Unter Verwendung des Parametersatzes: 1,67 W und $d_{\text{Linie}} = 0,03 \text{ mm}$ wurde der Einfluss der Partikelgröße untersucht. Hierbei wurde der sLS-Prozess

fünfmal je Monolith wiederholt. Die Proben zeigen nach dem fünften Sinterschritt Risse und Krümmungen (Abb. 166).

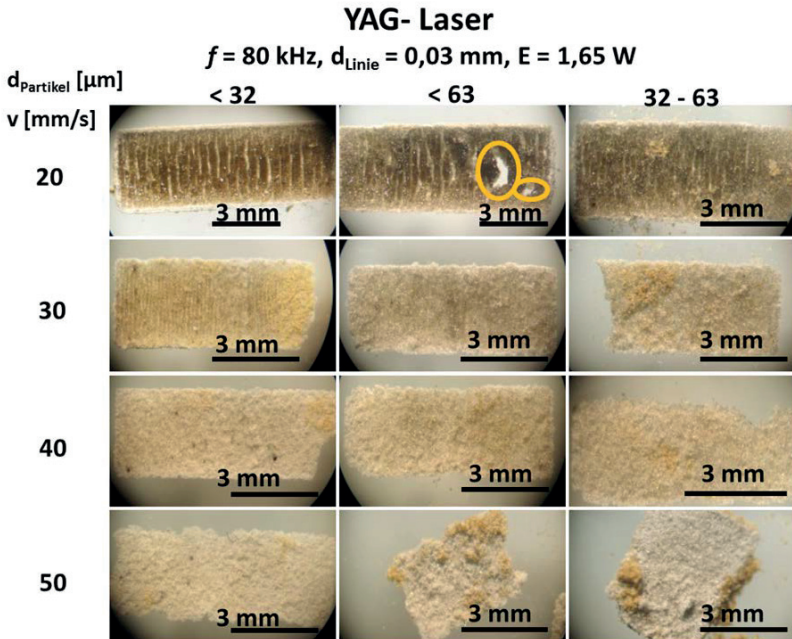


Abb. 166: Lichtmikroskopische Aufsichtsaufnahmen zum Einfluss der Partikelgröße auf die sLS gesinterten Monolithe.

Hierbei zeigt die Probe der Fraktion 32 – 63 μm die geringste Rissbreite (Abb. 165 bei $v = 20 \text{ mm/s}$). Die Probe < 32 μm weist deutliche Risse auf, welche in gleichmäßigen Abständen (ca. 0,7 mm) auftreten. Im Falle der Fraktion < 63 μm wurden vereinzelte größere „Hohlräume“ (ca. 1 mm, orange Markierung) sowie Risse gebildet. Die Bildung der Risse resultiert aus der Koagulation und Sphärenbildung durch die Minimierung der Oberflächenenergie während der Laserbestrahlung²¹⁹. Die versinterten Partikel der unteren Schichten werden, trotz zusätzlicher Partikelschicht, durch die mehrfache Wiederholung des Sinterschrittes, erneut aufgeschmolzen. Hierbei kommt es zur Flüssigphasensinterung. Während der Abkühlung schrumpft das Material. Dies führt zur Rissbildung^[210] und zur Schichtaufrollung²²⁴. Durch Verwendung einer Partikelfraktion > 45 μm könnten

diese Defekte minimiert werden^{221,236}. Die Fraktion 32 – 63 μm besitzt den geringsten Anteil an Partikel < 45 μm und zeigt demnach kleinere und weniger Risse (s. Abb. 166 = 20 mm/s, rechts). Ein dichteres Pulverbett verringert ebenfalls die Neigung zur Rissbildung (weniger Lufteinschlüsse und mehr Material). Unter Missachtung der Hohlräume zeigt die Fraktion < 63 μm (Spanne 2,6) eine geringere Neigung zur Rissbildung als die Fraktion < 32 μm (Spanne 1,8), da eine breitere Spanne eine dichter Pulverpackung ermöglicht. Um den Energieeintrag in z-Richtung zu verringern, wurde die Lasergeschwindigkeit erhöht. Dadurch wurde die Bildung von Rissen vermindert. Die mechanische Stabilität nimmt jedoch mit steigender Geschwindigkeit ab. Ursache ist die Verringerung des Schmelzanteils. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Geschwindigkeit von 30 mm/s, einer Partikelgröße von 32 - 63 μm und einer Laserleistung von 1,65 W erzielt. Weithin zeigen die Aufnahmen, dass die Risse ausschließlich parallel zur Laserschreibrichtung (y-Richtung) auftreten²³³. Deshalb wurde zur Herstellung der Monolithe nach jedem sLS-Schritt die Schreibrichtung um 90° gedreht.

Trotz angepasster Parameter treten zwei typische Defekte auf. Zum einen neigen die Schichten zur Delaminierung (Abb. 167 A – C), zum anderen treten vereinzelt Krümmungen (Aufrolldefekte) auf (Abb. 167 D). Die Aufrollung der Schichten resultiert aus zu geringen Überlagerungszonen zwischen den gesinterten Schichten in z-Richtung. Durch den thermischen Gradienten werden diese während des Prozesses dann aufgerollt²²³. Dies kann vermieden werden, wenn eine gleichmäßig dicke Partikelschicht (angepasst auf die Sintertiefe) aufgebracht wird. Der Delaminierungsdefekt tritt umso häufiger auf, je weniger die Schichten (in z-Richtung) miteinander verschmolzen sind²³³. Nicht verdampftes Ethanol (Rest der Suspension) führt während der Lasersinterung zur Ablösung der Schichten. Dies tritt insbesondere im unteren Bereich auf, in dem sich das Ethanol zwischen Deckglas und Monolith ansammelt und anschließend durch die Laserbestrahlung in die Gasphase übergeht. Durch die Expansion können Mikrorisse entstehen, die zur Delaminierung führen (Abb. 167 A). Die nachfolgende Abb. 168 zeigt die mittels sLS-Prozess hergestellten Monolithgeometrien aus Glas 5-Fe60.

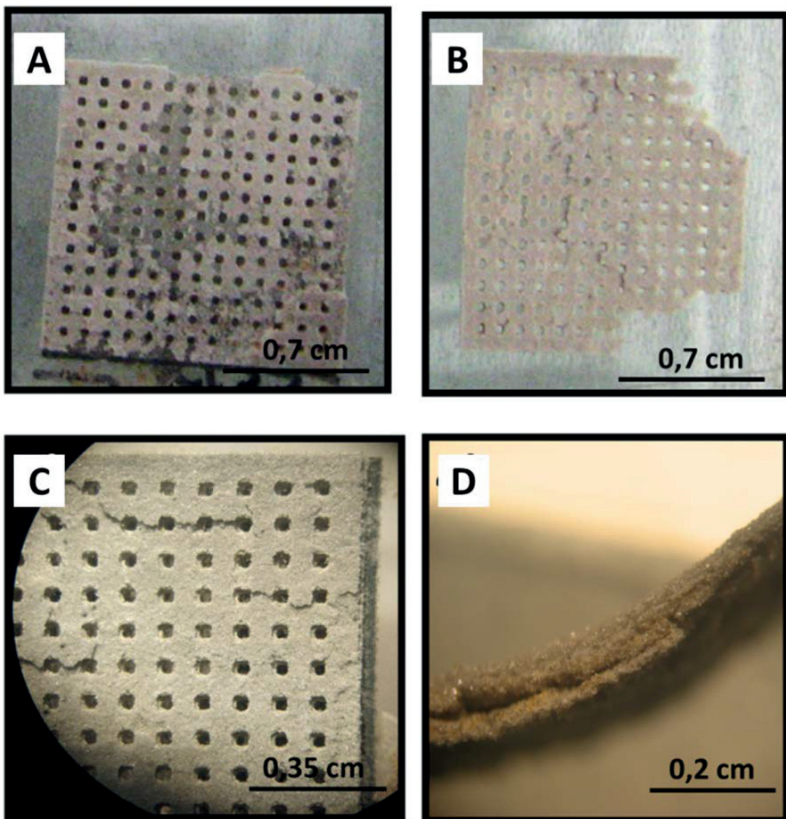


Abb. 167: Häufig auftretende Defekte bei der Herstellung der sLS-Monolithen unter Verwendung des YAG-Lasers. Die Aufnahmen A - C zeigen Monolithe mit delaminierten Bereichen und Rissen; Bild C stellt verkleinerte Luftporen aufgrund einer Verschiebung der Probe während des sLS-Prozesse dar; Bild D zeigt das Aufrollen eines Monolithen am Rand der Schmelzzone.

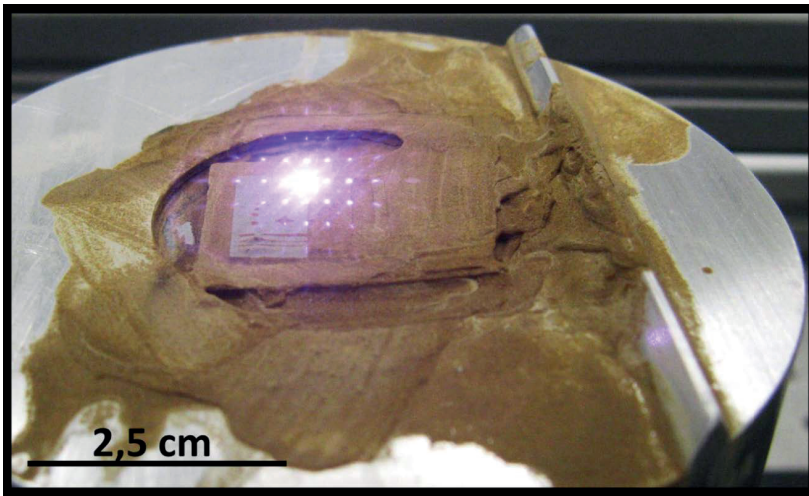


Abb. 168: Die Fotografie-Aufnahme zeigt die Herstellung des in Abb.169 dargestellten Monolithen aus Glas 5-Fe60 während der Laserbestrahlung. Zu sehen ist die Halterung, das Pulverbett und der Monolith. Entsprechend der Laser-Schreibrichtung sind die Partikel auf der linken Seite versintert (grau) während rechts lose Partikel erkennbar sind (braun).

Am Beispiel einer Monolithgeometrie ist der Herstellungsprozess dargestellt. Abb. 168 zeigt die Bestrahlung des Pulverbetts mit $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Die Hohlräume sind nach dem Prozess noch mit unversinterten Partikeln gefüllt (Abb. 169 A). Diese werden mittels Druckluft entfernt (Abb. 169 B). Aufgrund der dabei auftretenden Kräfte neigen insbesondere der Randbereich zur Rissbildung (Abb. 169 C, gelbe Markierung). Abb. 169 D zeigt die kleinste noch erkennbare dreieckige Luftpore (pink) mit einer „Dreieckshöhe“ in xy-Richtung von $100 \mu\text{m}$.

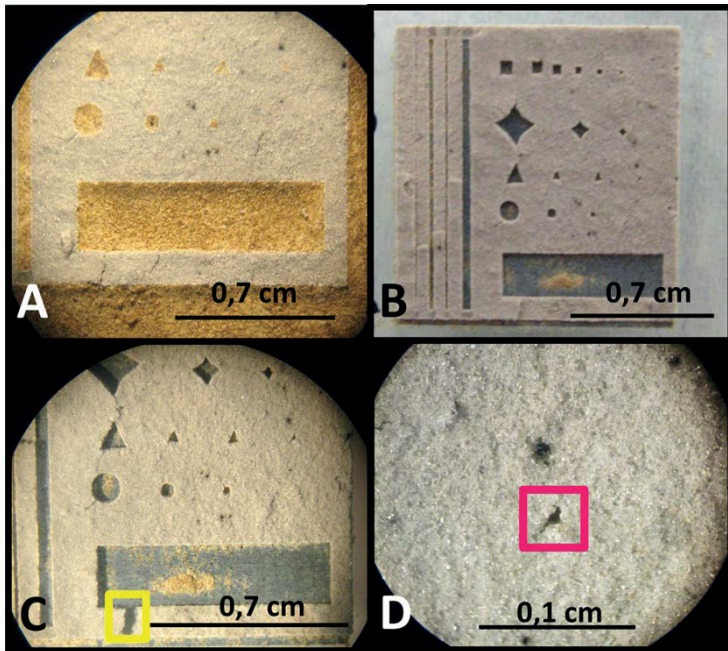


Abb. 169: Die Lichtmikroskopie-Aufnahme A stellt den Monolithen aus Glas 5-Fe60 nach dem sLS-Prozess dar. B zeigt den Monolithen nach der Druckluftbehandlung zur Entfernung loser Partikel. C – D bilden die Luftporen in verschiedenen Vergrößerungsaufnahmen ab.

Weiterhin ist ein rechteckiger Monolith mit 169 Löchern ($d_{\text{Loch}} \approx 300 \mu\text{m}$) hergestellt worden (Abb. 169 A). Leichte Verschiebungen der Probe während der Präparation führen zu ungleichmäßigen Lochgeometrien (Abb. 169 B). Es konnten ebenfalls Monolithe ohne Kanal- bzw. Luftporen produziert werden (Abb. 169 C). Diese sind ohne sichtbare Defekte herstellbar (Abb. 169 D). Während der anschließenden Wärmebehandlung und Extraktion zerbrechen die Monolithe.

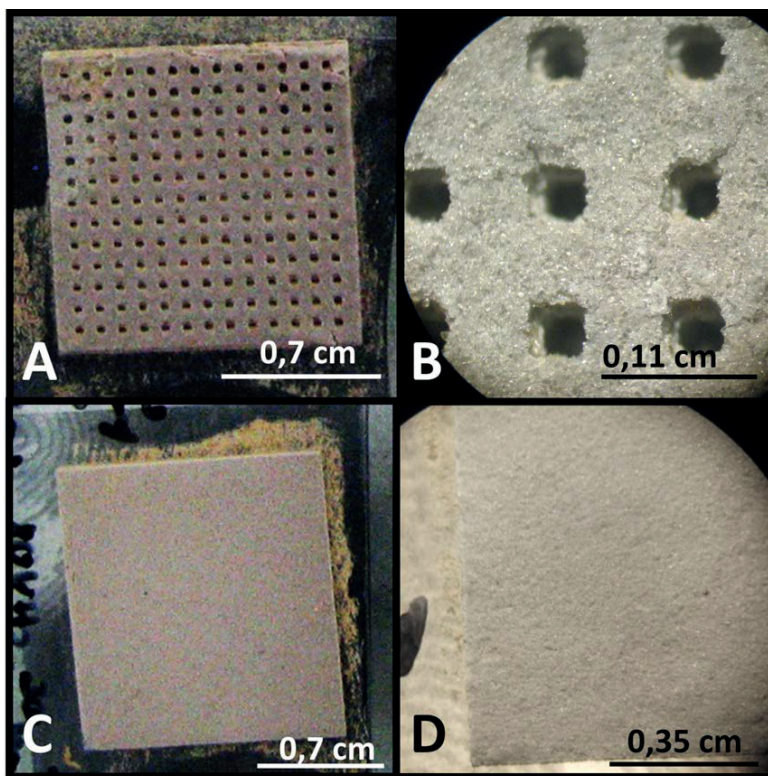


Abb. 170: Lichtmikroskopische Aufnahmen hergestellter Monolithgeometrien aus Glas 5-Fe60. A zeigt einen Monolithen aufgebaut aus 169 Löchern. Die Vergrößerungsaufnahme B stellt die Löcher, welche aufgrund einer Probenverschiebung während der Herstellung verkleinert sind, dar. In C und D ist eine kompakte Membran aus 5-Fe60 dargestellt, welche keine mikroskopisch beobachtbaren Defekte aufweist.

Die gemörserten Bruchstücke sind in Abb.171 dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen Nanometerporen im Glas. Die erhaltenen Mengen reichten jedoch nicht aus um das Porensystem mittels N_2 -Sorptions- bzw. Hg-Intrusionsmessung zu quantifizieren. Mit dem YAG-sLS-Verfahren unter Verwendung des Glases 5Fe-60 sind Glasformkörper herstellbar. Jedoch sind zum jetzigen Zeitpunkt keine mechanisch stabilen, hierarchisch porösen dreidimensionale Monolithe erhaltbar.

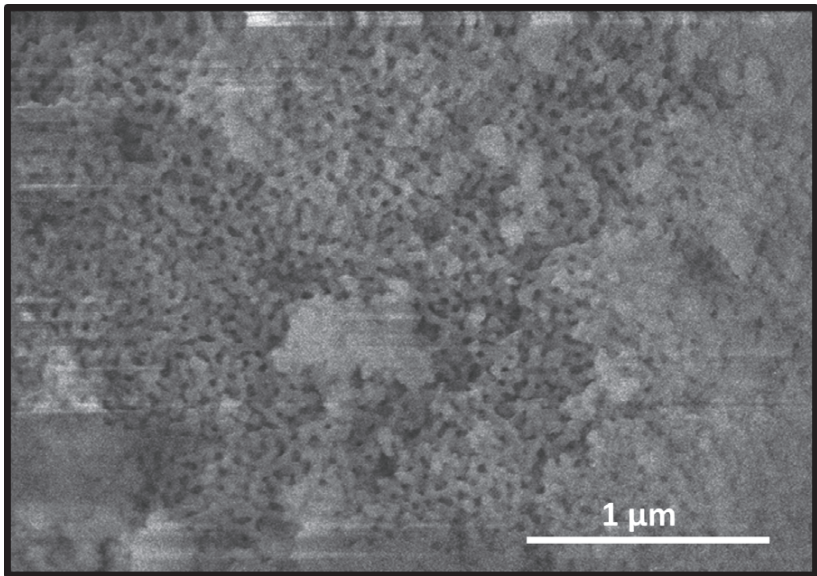


Abb. 171: REM-Aufnahme eines getemperten, extrahierten YAG-sLS Monolithen.

G Bestimmung der Prozessparameter zur Herstellung von nanoporösen Schwämmen.

Nachfolgend sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Prozessparameter zur Herstellung von nanoporösen Glasschwämmen beschrieben. Abb. 172 zeigt Querschnitte der imprägnierten, bei 220 °C getrockneten sowie versteiften Regicell 45 Schwämme nach einer Wärmebehandlung von 8 h zwischen 500 und 800 °C.

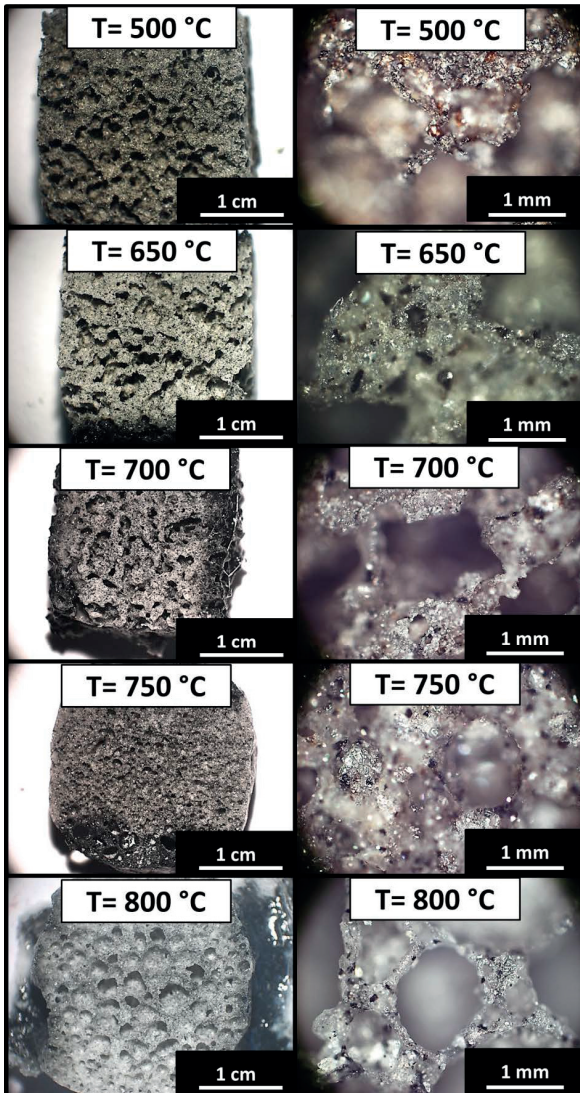


Abb. 172: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Glasmonolithe (Glas 60, Fraktion < 63 μm) nach dem Replika-Prozess unter Berücksichtigung der Wärmebehandlungstemperatur (t = 8 h).

Der Randbereich der Monolithe weist teilweise eine schwarze Färbung auf. Im Inneren besitzen die Schwämme eine graue Färbung. Die Proben, welche zwischen 500 °C und 700 °C wärmebehandelt wurden, blieben formstabil. Ab 750 °C ist eine deutliche Verformung erkennbar. Ab 800 °C ist die Bildung einer geschlossenen Oberfläche nachweisbar. Die Poren im Inneren agglomerieren, wodurch die Porenanzahl sinkt, während die Porengröße ansteigt. Die Erweichungstemperatur des Glases 60 liegt bei ca. 660 °C. Eine Wärmebehandlung bei 750 °C führt zu einer Viskositätsverringerung $< 10^{5,7}$ dPas, welche innerhalb von 8 h zu einer deutlichen Formveränderung führt. Sinterbrücken sind deutlich ausgeprägt. Ab 800 °C ist die ursprüngliche Glasparkelform nicht mehr erkennbar. Innerhalb der Vergrößerungsaufnahmen sind weiße (Glas) und schwarze Bereiche (organische Reste) sichtbar. Im Falle der Wärmebehandlung bei 750 °C und 800 °C werden die schwarzen Partikel vom Glas eingeschlossen. Die Partikel entstehen durch die unvollständige Verbrennung des Polymerschwamms und / oder der organischen Bestandteile der Suspension.

Nach der Wärmebehandlung zeigen alle Proben einen Massenverlust zwischen 20 % – 22 %. Dieser ist nicht signifikant von der Temperatur bzw. der Wärmebehandlungsdauer abhängig. Unter Annahme, dass im trocknen Zustand das Wasser vollständig entfernt wurde und das Verhältnis Polyvinylalkohol zu Glas konstant blieb, wurde ein Verhältnis von ca. 6 Gew.-% Schwamm: 25 Gew.-% Polyvinylalkohol: 69 Gew.-% Glaspulver berechnet. Demnach sollte der maximale Gewichtsverlust um die 30 Gew.-% liegen. Die Ergebnisse liegen ca. 10 Gew.-% darunter. Mit Ausnahme der schwarzen Partikel wird die Organik vollständig und gleichmäßig verbrannt (s. Abb. 172). Es wird die Vermutung aufgestellt, dass während der Trocknung ein anderes $\frac{\text{Glas}}{\text{PVA}}$ -Verhältnis eingestellt wird. Während der Trocknung läuft ein Teil der Suspension aus dem Schwamm heraus. Vermutlich verarmt hierbei der beschichtete Schwamm überwiegend an Wasser und Polymer.

Im untersuchten Parameterbereich finden die Sinterung der Glasparkel sowie die Verbrennung der organischen Substanzen synchron statt. Dies verhindert das Kollabieren der Schwammstruktur während der Wärmebehandlung. Die finale Monolithstabilität und -form wird überwiegend von der Ausbildung von Glassinterbrücken bestimmt. Je höher die Temperatur ist, desto stärker sind die Sinterbrücken ausgeprägt. Der Einfluss der

Partikelgröße in Abhängigkeit vom Schwammtyp ist nachfolgend dargestellt (Abb. 173).

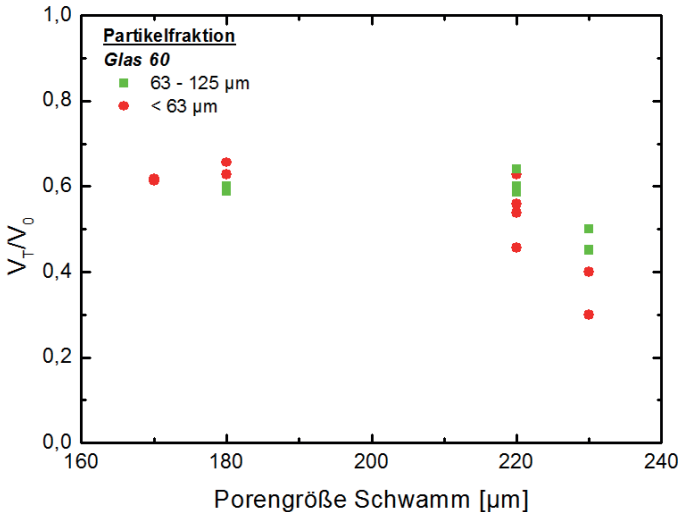


Abb. 173: Einfluss der Partikelfraktion und des Edukt-Schwammes auf die Formstabilität des Monolithen (Glas 60, Wärmebehandlungsparameter: $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{ h}$). Auftragung des empirisch ermittelten Porendurchmessers gegen die gemessene Volumenänderung.

Hierzu wurde der empirisch ermittelte Porendurchmesser gegen die Volumenänderung (V_T/V_0) dargestellt. Die Ausgangsschwämme mit einer empirisch ermittelten Porengröße ($d_{\text{emp.}} < 170\text{ }\mu\text{m}$) sind nicht ausreichend mit der Suspension befüllbar. Erst durch die Verwendung von Schwämmen mit einer $d_{\text{emp.}} > 170\text{ }\mu\text{m}$ wurde eine ausreichende Imprägnierung realisiert. Die Befüllung des Schwammes Regicell 80 ($d_{\text{emp.}} = 173\text{ }\mu\text{m}$) war nur unter Verwendung einer Suspension, bestehend aus Glaspartikeln $< 63\text{ }\mu\text{m}$, realisierbar. Das finale Volumen betrug nach der Wärmebehandlung ca. 60 % des Ausgangsvolumens. Durch die Verwendung von Hypore 25 mit einer $d_{\text{emp.}}$ von ca. $180\text{ }\mu\text{m}$ war die Imprägnierung mit den Partikelfraktionen $63 - 125\text{ }\mu\text{m}$ und $< 63\text{ }\mu\text{m}$ realisierbar. Es wurde ein finales Volumen von ca. 65 % für die Partikelfraktion $< 63\text{ }\mu\text{m}$ und 60 % für die Fraktion $125 - 63\text{ }\mu\text{m}$ erreicht. Durch Verwendung von Regicell 45 ($d_{\text{emp.}}$ ca. $220\text{ }\mu\text{m}$) wird das Volumen der Fraktion $125 - 63\text{ }\mu\text{m}$ auf 60 % erhöht, während das Volumen

der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ auf ca. 50 % absinkt. Die Verwendung von Polinacell 60 mit der größten Porengröße ($d_{\text{emp.}}$ ca. $230 \mu\text{m}$) führt zu einer deutlichen Volumenverringern. Hierbei werden 50 % mit der Fraktion $63 - 125 \mu\text{m}$ und 35 % mit der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ erreicht.

Allgemein gilt, die Formstabilität ist umso größer, je mehr Glas in den Schwamm eingebracht werden kann. Die kleineren Schwammporen verringern die Zugänglichkeit, wodurch nur ein geringer Glasanteil für den Sinterprozess zur Verfügung steht. Für die Schwämme mit Porengrößen $< 180 \mu\text{m}$ gilt, je feiner das Pulver desto mehr Material wird eingelagert. Ab einer Porengröße von $220 \mu\text{m}$ können alle hergestellten Glaspartikelfractionen ausreichend eingelagert werden. Die Verformung und Sinterung größerer Partikel setzt bei höheren Temperaturen und längeren Zeiten ein. Bei ausreichender Befüllung führen größere Partikel zu einer geringeren Materialschrumpfung. Ab einer Porengröße $\geq 230 \mu\text{m}$ wird während des Trocknungsschritts ein signifikantes Auslaufen der Suspension beobachtet. Die Fixierung der Suspension im Schwamm erfolgt überwiegend über Kapillarkräfte. Größere Poren verringern die Kapillarwirkung. Während der Trocknungsphase werden überwiegend kleinere Partikel aus dem Schwamm „herausgespült“. Die größeren Partikel verbleiben im Schwamm. Dies erklärt den geringeren Volumenschwund der mit „größeren“ Partikeln ($63 - 125 \mu\text{m}$) befüllten Proben. Der geringste Volumenschwund (- 35 %) wurde durch die Verwendung des Schwamms Hypore 25 und der Partikelfraktion $< 63 \mu\text{m}$ erzielt.

Die nachfolgende Abb. 174 zeigt die Proben bei unterschiedlichen Haltezeiten vor (links) und nach der Extraktion (rechts).

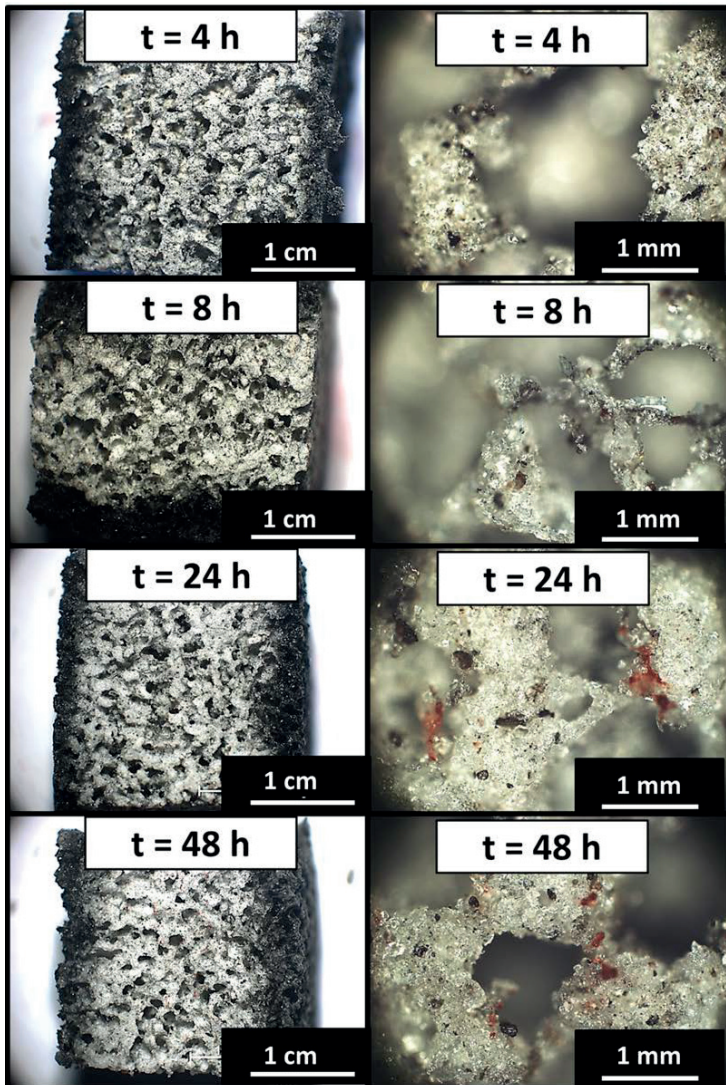


Abb. 174: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Monolithe vor der Extraktion in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungsdauer (Regicell 45, Fraktion < 63 µm, T = 650 °C).

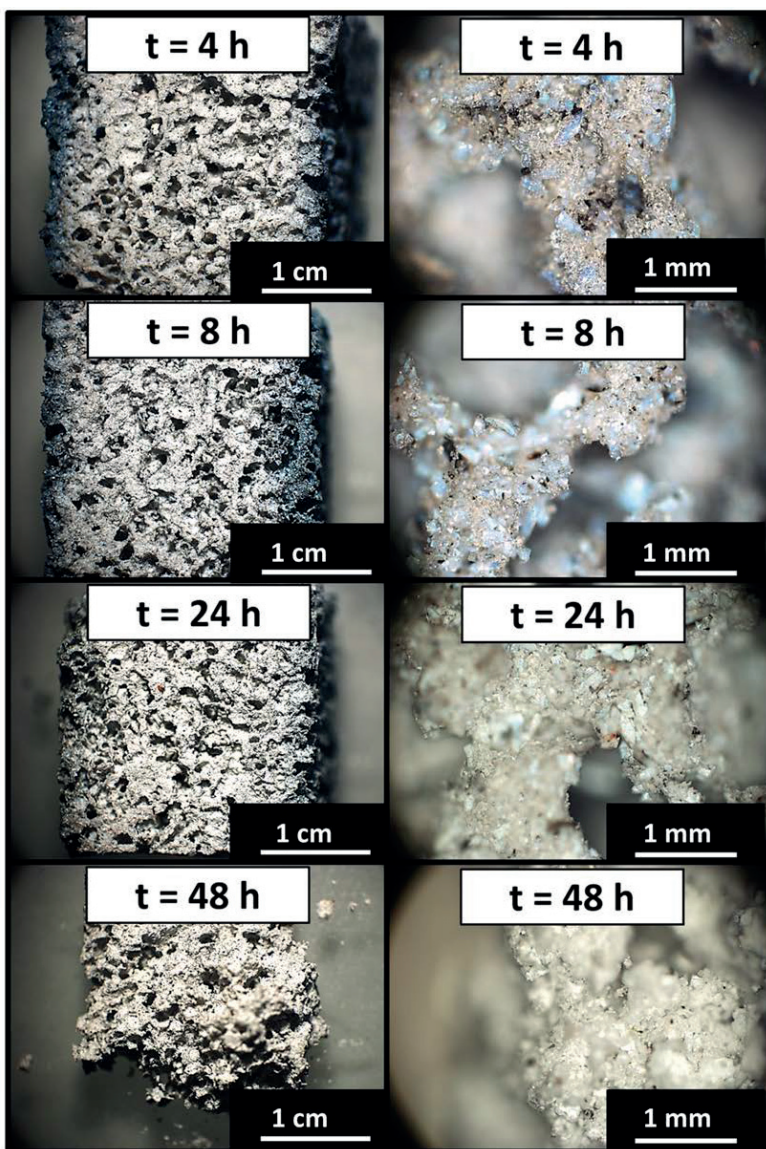


Abb. 175: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Monolithe nach der Extraktion in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungsdauer (Regicell 45, Fraktion < 63 μm , $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Der schwarze Randbereich sowie die schwarzen Partikel bleiben auch nach der Extraktion erhalten. Die Proben erscheinen im Gesamteindruck heller. Die Vergrößerungsaufnahmen nach der Extraktion zeigen bläuliche und weiße Partikel. Die blaue Färbung gibt einen ersten Hinweis auf die Existenz von nanoporösen Texturen. Durch die Bildung von Nanometerporen wird der Streuanteil der Proben erhöht. Dadurch wirken die Proben „weißer“. Die Ausprägung der Sinterhalse sowie die mechanische Stabilität der Proben in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungsdauer sind vergleichbar. Die Ausbildung der Nanometerporen führt zu einer geringeren Materialdichte, wodurch die Stabilität der Proben nach der Extraktion nachlässt. Für die Herstellung von nanoporösen Glasschwämmen über die Schwammreplika-Technik eignen sich folgende Parameter:

- $500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 700^{\circ}\text{C}$
- $4 \text{ h} \leq T \leq 48 \text{ h}$
- Partikelgröße : $\leq 63 \mu\text{m}$
- MildeExtraktionsbedingungen